

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆՈՒՄԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղկոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալիսկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. ջարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Տ. Գ. Ազատյան, Վ. Դ. Ազատյան (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, Г. О. Григорян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутьян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

ВЛИЯНИЕ АМИНОВ И АМИНОСПИРТОВ НА КИНЕТИКУ
 ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

III. ВЛИЯНИЕ ТРИЭТИЛАМИНА В ОТСУТСТВИИ И
 ПРИСУТСТВИИ МЕТАНОЛА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. Г. МЕЛКОНЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1970

Установлено, что триэтиламин (ТЭА) является передатчиком цепи. Значение константы элементарного акта поливинилацетатного радикала с молекулой триэтиламина зависит от наличия метанола в системе:

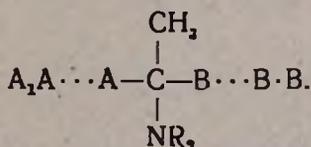
$$k_{\text{ТЭА}} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-17000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_{\text{ТЭА} + \text{MeOH}} = 9,2 \cdot 10^{10} \exp(-13800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

В отсутствие метанола триэтиламин не только укорачивает цепь, но и является слабым ингибитором фотополимеризации винилацетата. При совместном присутствии триэтиламина с метанолом скорость фотополимеризации увеличивается с увеличением концентрации триэтиламина, а при 30° и концентрациях триэтиламина 0,2 моль/л скорость фотополимеризации становится не зависящей от количества триэтиламина.

Рис. 3, библиографическая ссылка 4.

Влияние третичных алифатических аминов, в частности триэтиламина на скорость инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты при 60° полимеризации некоторых виниловых мономеров, в том числе винилацетата, изучено Бемфордом и Уайтом [1]. Ими установлено, что все R₃N передают цепь. Константа передачи для триэтиламина (С_{ТЭА} 60°) равна 3,7 · 10⁻². Авторы пользовались этим свойством третичных алифатических аминов для получения блоксополимеров типа



При изучении влияния триэтианоламина и диэтиламиноэтанола на скорость фотополимеризации винилацетата [2, 3] нами было установлено, что эти третичные аминоспирты выполняют двойную роль: увеличивают скорость фотополимеризации и передают цепь. Влияние диэтил-

аминоэтанола даже в отсутствие метанола на скорость фотополимеризации винилацетата положительное. Исходя из этих данных, стало необходимым изучить влияние триэтиламина в отсутствие и присутствии метанола на скорость упомянутого процесса.

Экспериментальная часть

Подробности эксперимента описаны нами ранее [2].

На рисунке 1 приведены кинетические кривые фотополимеризации винилацетата в присутствии различных количеств триэтиламина при

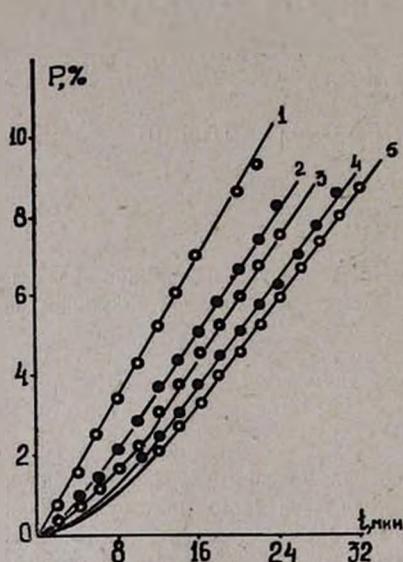


Рис. 1. Зависимость глубины превращения во времени от начальных концентраций триэтиламина при 25°
1 — ТЭА₀ = 0; 2 — ТЭА₀ = 0,1; 3 — ТЭА₀ = 0,2; 4 — ТЭА₀ = 0,3; 5 — ТЭА₀ = 0,5 моль/л.

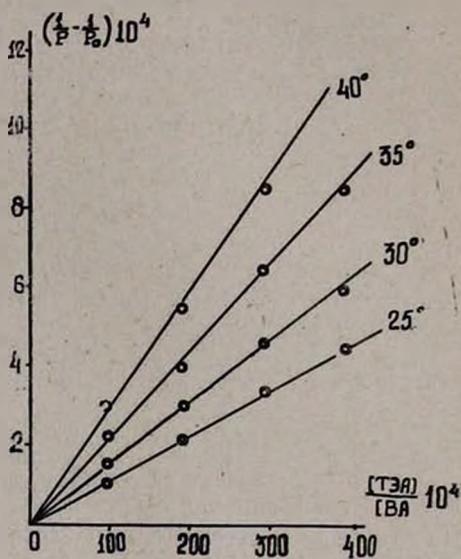


Рис. 2. Зависимость разности $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$ от мольного отношения $[TЭА]/[ВА]$ при температурах 25, 30, 35 и 40°.

25° в отсутствие метанола. Как следует из рисунка, триэтиламин в некоторой степени ингибирует процесс, кроме того, замедляет процесс в стационарной области. Это видно также из рисунка 2. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Майо:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = \sum C_i \frac{[X_i]}{[BA]} \quad (1)$$

(в нашем случае X_i = триэтиламин). Рисунок 3 позволяет определить температурную зависимость коэффициента передачи цепи через молекулу триэтиламина:

$$C_{TЭА} = 2,7 \cdot 10^7 \exp(-12800/RT).$$

При 60° $C_{ТЭА} = 7.2 \cdot 10^{-2}$, что почти в 2 раза больше значения, полученного Бемфордом и Уайтом [1].

$C_{ТЭА} = \frac{k_{ТЭА}}{k_p}$, поэтому, зная температурную зависимость константы роста цепи

$$k_p = 0,92 \cdot 10^9 \exp(-4200/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, \quad [4]$$

можно рассчитать абсолютное значение константы элементарного акта

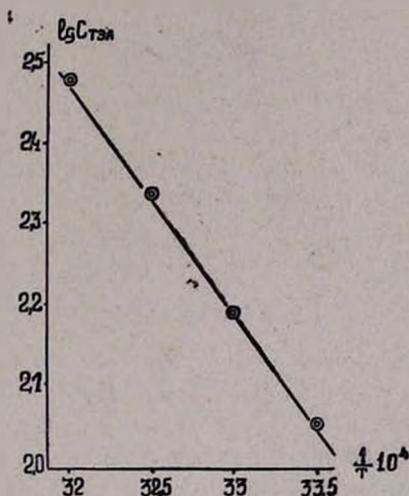


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента передачи в Аррениусовских координатах.

Наличие метанола в реакционной системе меняет механизм действия триэтиламина. Из полученных данных следует, что триэтиламин увеличивает скорость фотополимеризации в присутствии метанола до некоторой предельной концентрации. При концентрациях триэтиламина больше предельной скорость фотополимеризации становится независимой от концентрации амина. При температурах выше 30° процесс осложняется еще тем, что кривые, изображающие зависимость скорости фотополимеризации от концентрации триэтиламина, проходят через максимум. В данном сообщении мы ограничились температурами до 30° . Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (1), причем

$$C_{ТЭА+MeOH} = 1 \cdot 10^5 \exp(-9600/RT)$$

и

$$k_{ТЭА+MeOH} = 9,2 \cdot 10^{10} \exp(-13800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

Сравнение значений констант передачи цепи через молекулу триэтиламина в отсутствии и присутствии метанола приводит к заключению, что метанол меняет значения энергии активации и предэкспонента скорости акта передачи цепи.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՖՈՏՈՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

III. ՏՐԻԵԹԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՄԻ ԵՎ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԻ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և Օ. Ա. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ տրիէթիլամինը վինիլացետատի պոլիմերման համար շղթայի փոխանցող է: Մեթանոլն ազդում է տրիէթիլամինի մոլեկուլի և պոլիվինիլացետատային մակրոռադիկալի միջև ընթացող ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի և նախացուցիչի մեծությունների վրա:

$$k_{\text{շղ}} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-17000/RT) \text{ վ}^{\text{մոլ}} \cdot \text{վրկ}$$

$$k_{\text{շղ} + \text{MeOH}} = 9,2 \cdot 10^{10} \exp(-13800/RT) \text{ վ}^{\text{մոլ}} \cdot \text{վրկ}$$

Տրիէթիլամինը մեթանոլի բացակայությամբ ոչ միայն շղթա է փոխանցում, այլ նաև հանդես է բերում որոշ շահավարգեկող հատկություն: Տրիէթիլամինի բացակայությամբ մի քիչ դանդաղում է նաև ստացիոնար տիրույթի արագությունը, փոխվում է մեթանոլի ներկայությամբ տրիէթիլամինի ազդման մեխանիզմը: Երբ $t^{\circ} \leq 30^{\circ}$, ապա տրիէթիլամինի կոնցենտրացիայի մեծանալու հետ մեծանում է վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման արագությունը: Երբ $[S\text{էԱ}]_0 \gg 0,2$ մոլ/լ պոլիմերման արագությունը ամինի կոնցենտրացիայից անկախ է դառնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. H. Bamford, E. White. Trans. Far. Soc., 52, 716 (1956).
2. Н. М. Бейлерян, Р. М. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ (серия естест. наук), 2, 25 (1970).
3. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
4. С. X. Багдасарьян, «Теория радикальной полимеризации», Изд. «Наука», Москва, 1966, стр. 67.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРОВ В СОПОЛИМЕРЕ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

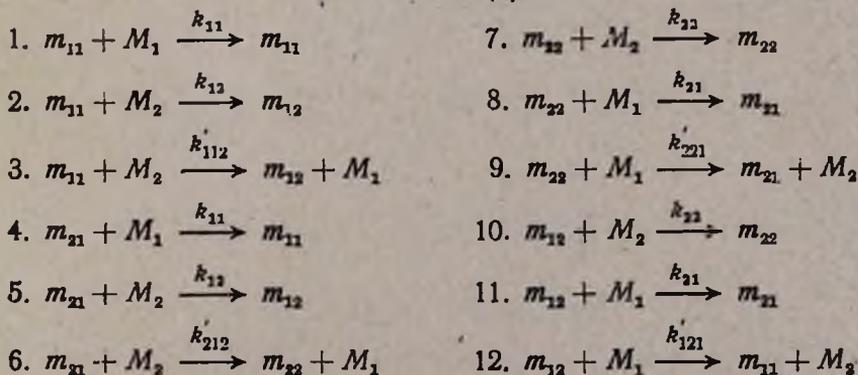
Поступило 21 VII 1969

Выведены уравнения распределения мономерных звеньев в сополимере при протекании реакции роста цепи по следующим механизмам: а) кроме обычных четырех реакций роста цепи протекает реакция замещения концевых единиц растущей цепи молекулами мономеров и на это замещение влияет предыдущая группа концевой единицы; б) мономер M_2 не образует m_2m_2 последовательности ($r_2=0$) и растворитель, присоединяясь к концу цепи, изменяет константы скорости реакции роста цепи; в) $r_2=0$ и растворитель замещает в конце растущей цепи единицы мономера M_2 ; г) $r_2=0$ и реакция роста цепи с мономером M_2 обратима. Распределение мономеров в сополимере для механизмов (б), (в), (г) совпадет, если данная зависимость состава сополимера от состава исходной смеси описывается этими механизмами.

Библ. ссылок 3.

При исследовании распределения мономеров в цепи экспериментальные данные, как правило, сравниваются с теоретически рассчитанными. Для расчета необходимы соответствующие уравнения, выведенные для данного механизма сополимеризации. Целью настоящей работы является вывод уравнений, выражающих распределение мономеров в цепи при сополимеризации двух мономеров. Ниже приводятся механизмы реакций роста цепи и вывод уравнений распределения мономеров в цепи для случаев: а) Кроме обычных четырех реакций роста цепи протекают реакции замещения концевых единиц растущей цепи (m_1 и m_2) молекулами мономеров и на это замещение влияет предыдущая группа концевой единицы [1] (схема а).

С х е м а (а)



Вероятность образования $m_1 m_1$ последовательностей, т. е. вероятность вхождения мономера M_1 в полимерную цепь присоединением к собственной единице (m_1) выражается следующим уравнением:

$$P_{11} = \frac{k_{11} [M_1] ([m_{11}] + [m_{21}]) + k'_{121} [m_{12}] [M_1] - k'_{112} [m_{11}] [M_2]}{((k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]) ([m_{11}] + [m_{21}]))} \quad (1)$$

Вероятность образования $m_1 m_2$ последовательности будет

$$P_{12} = \frac{k_{12} [M_2] ([m_{11}] + [m_{21}]) + k'_{112} [m_{11}] [M_2] - k'_{121} [m_{12}] [M_1]}{(k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]) ([m_{11}] + [m_{21}])} \quad (2)$$

Соответствующие вероятности необратимого присоединения мономера M_2 и M_1 к активному центру m_2 определяются уравнениями:

$$P_{22} = \frac{k_{22} [M_2] ([m_{22}] + [m_{12}]) + k'_{212} [m_{21}] [M_2] - k'_{221} [m_{22}] [M_1]}{(k_{22} [M_2] + k_{21} [M_1]) ([m_{22}] + [m_{12}])} \quad (3)$$

$$P_{21} = \frac{k_{21} [M_1] ([m_{22}] + [m_{12}]) + k'_{221} [m_{22}] [M_1] - k'_{212} [m_{21}] [M_2]}{(k_{22} [M_2] + k_{21} [M_1]) ([m_{22}] + [m_{12}])} \quad (4)$$

Допуская, что при сополимеризации имеют место равенства (квазистационарность активных центров)

$$(k_{11} [m_{21}] + k'_{121} [m_{12}]) [M_1] - (k_{12} + k'_{112}) [m_{11}] [M_2] = 0 \quad (5)$$

$$(k_{22} [m_{12}] + k'_{212} [m_{21}]) [M_2] - (k_{21} + k'_{221}) [m_{22}] [M_1] = 0 \quad (6)$$

$$k_{21} [M_1] ([m_{22}] + [m_{12}]) + k'_{221} [m_{22}] [M_1] - [m_{21}] (k'_{212} [M_2] + k_{12} [M_2] + k_{11} [M_1]) = 0$$

и решая уравнения (5), (6), (7) с уравнениями (1), (2), (3) и (4), получим

$$P_{11} = S \frac{r_1 (r_2 + S) + C (r_1 S + 1)}{(r_2 + S) (r_1 S + 1 + C_3) + CS (r_1 S + 1)} \quad (8)$$

$$P_{12} = \frac{(r_2 + S) (C_3 + 1)}{(r_2 + S) (r_1 S + 1 + C_3) + CS (r_1 S + 1)} \quad (9)$$

$$P_{22} = \frac{r_2 (r_1 S + 1) + C_2 (r_2 + S)}{(r_1 S + 1) (r_2 + S + C_1 S) + C_2 (r_2 + S)} \quad (10)$$

$$P_{21} = S \frac{(r_1 S + 1) (C_1 + 1)}{(r_1 S + 1) (r_2 + S + C_1 S) + C_2 (r_2 + S)} \quad (11)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad C = \frac{k'_{121}}{k_{21}}, \quad C_1 = \frac{k'_{221}}{k_{21}}, \quad C_2 = \frac{k'_{212}}{k_{12}},$$

$$C_3 = \frac{k'_{112}}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

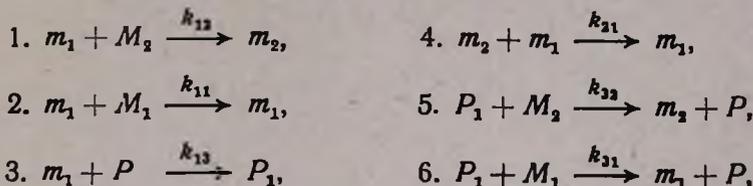
Как известно [1], мгновенный состав сополимера определяется соотношением $\frac{P_{21}}{P_{12}}$. Действительно, из этого соотношения получается уравнение:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{(r_1 S + 1)(C_2 S + 1)[(r_2 + S)(r_1 S + C_3 + 1) + C S(r_1 S + 1)]}{[(r_1 S + 1)(r_2 + S + C_1 S) + C_2(r_2 + S)](r_2 + S)(C_3 + 1)}, \quad (12)$$

которое совпадает с уравнением (7), выведенным нами раньше согласно вышеприведенной схеме [2].

б) Мономер M_2 не образует $m_2 m_2$ последовательности ($r_2=0$), а растворитель, присоединяясь к концу цепи, изменяет соотношение констант присоединения двух мономеров к вышеуказанному концу [3]. Для этого случая принимается

С х е м а (6)



где P_1 обозначает активный центр с молекулой растворителя в конце цепи и с предшествующей ему единицей мономера M_1 .

Для данного случая

$$P_{11} = \frac{(k_{11}[m_1] + k_{31}[P_1])[M_1]}{(k_{11}[m_1] + k_{31}[P_1])[M_1] + (k_{12}[m_1] + k_{32}[P_1])[M_2]}, \quad (13)$$

$$P_{12} = \frac{(k_{12}[m_1] + k_{32}[P_1])[M_2]}{(k_{11}[m_1] + k_{31}[P_1])[M_1] + (k_{12}[m_1] + k_{32}[P_1])[M_2]}. \quad (14)$$

Решая уравнения (13) и (14) совместно с уравнением стационарности активных центров

$$k_{13}[m_1][P] = k_{31}[P_1][M_1] + k_{32}[P_1][M_2],$$

получаем:

$$P_{11} = \frac{r_1 S (r_1' S + 1) + r_2 S_1 r_1' S}{(r_1 S + 1 + r_2 S_1)(r_1' S + 1)}, \quad (15)$$

$$P_{12} = \frac{r_1' S + 1 + r_2 S_1}{(r_1 S + 1 + r_2 S_1)(r_1' S + 1)}, \quad (16)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{32}}{k_{12}}, \quad r_1' = \frac{k_{31}}{k_{32}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}.$$

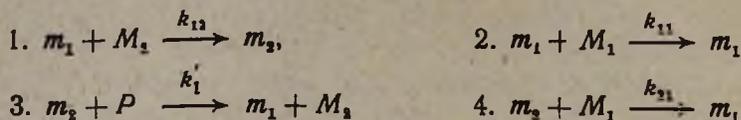
Мгновенный состав сополимера определяется соотношением:

$$\frac{1}{P_{1\ddot{z}}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_1 S + 1 + r_3 S_1)(r_1' S + 1)}{1 + r_1' S + r_3 S_1} \quad (17)$$

Это уравнение совпадает с уравнением, выведенным раньше согласно схеме (б) [3].

в) $r_3 = 0$, и растворитель замещает в конце цепи единицы мономера M_2 , не меняя r_1 (3). Этому случаю соответствует

С х е м а (в)



Вероятность образования последовательностей мономера M_1 путем присоединения к собственной единице (m_1) будет:

$$P_{11} = \frac{k_{11}[m_1][M_1]}{(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])[m_1] - k_1'[m_2][P]} \quad (18)$$

а

$$P_{12} = \frac{k_{12}[m_1][M_2] - k_1'[m_2][P]}{(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])[m_1] - k_1'[m_2][P]} \quad (19)$$

Совместное решение вышеприведенных уравнений с уравнением квазистационарности активных центров $k_{12}[m_1][M_2] = k_{21}[m_2][M_1] + k_1'[m_2][P]$ дает:

$$P_{11} = \frac{r_1(S + r_3 S_1)}{r_1 S + 1 + r_1 r_3 S_1} \quad (20)$$

$$P_{12} = \frac{1}{r_1 S + 1 + r_1 r_3 S_1} \quad (21)$$

где

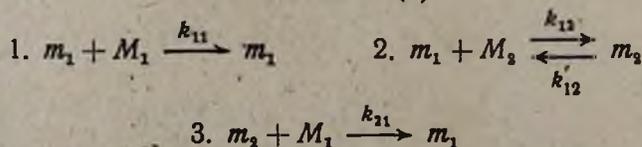
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_3 = \frac{k_1'}{k_{21}}, \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Мгновенный состав сополимера определяется соотношением $1/P_{12}$, следовательно,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + r_1 r_3 S_1 \quad (22)$$

г) $r_2 = 0$ и реакция роста цепи с мономером M_2 обратима

С х е м а (г)



Для данной схемы

$$P_{11} = \frac{k_{12} [m_1] [M_2]}{(k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]) [m_1] - k'_{12} [m_2]},$$

$$P_{12} = \frac{k_{12} [m_1] [M_2] - k'_{12} [m_2]}{k_{11} [m_1] [M_1] + k_{12} [m_1] [M_2] - k'_{12} [m_2]}.$$

Имея ввиду квазистационарность активных центров $k_{12} [m_1] [M_2] = k_{21} [m_2] [M_1] + k'_{12} [m_2]$, получим:

$$P_{11} = \frac{r_1 S ([M_1] + P_{12})}{[M_1] (r_1 S + 1) + r_1 P_{12} S}, \quad (23)$$

$$P_{12} = \frac{1}{r_1 S + 1 + \frac{r_1 P_{12}}{[M_2]}}, \quad (24)$$

$$\frac{1}{P_{12}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + \frac{r_1 P_{12}}{[M_2]}. \quad (25)$$

Таким образом, если экспериментальные данные о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси будут описываться уравнениями (17), (22) и (25) (см. схемы б, в, г), тогда теоретически рассчитанные распределения для этих механизмов совпадут, так как $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1}{P_{12}}$, а $P_{11} = 1 - P_{12}$. Следовательно, использовать распределение мономеров в сополимере для различия этих механизмов невозможно.

ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄԵՋ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐԻ ԱՐՍԱԾՈՒՄԸ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՈՐՈՇ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Համատեղ պոլիմերի շղթայում մոնոմերների միավորների բաշխումը հանդիսանում է համատեղ պոլիմերի և համատեղ պոլիմերացման ռեակցիայի մեխանիզմը բնութագրող կարևոր պարամետրերից մեկը: Համատեղ պոլիմերացման մեխանիզմի մասին որոշ մանրամասնություններ հայտնի են դառնում, երբ փորձնականորեն որոշված բաշխումը համեմատվում է ըստ համատեղ պոլիմերացման հաստատունների որոշված բաշխման հետ: Այս աշխատանքում արտածված են ըստ համատեղ պոլիմերացման հետևյալ մեխանիզմների բաշխումը բնորոշող բանաձևեր:

ա) Բացի շղթայի աճի սովորական շորս ռեակցիաներից, տեղի է ունենում նաև աճող շղթայի ծայրային միավորների տեղակալում մոնոմերների մոլե-

կուվներով: Այդ ուսկցիայի վրա ազդում է ծայրային միավորին նախորդող խումբը: բ) Համատեղ պոլիմերում M_2 մոնոմերի միավորներն իրար շեն հաջորդում ($\tau_2=0$) և լուծիչը, միանալով աճող շղթայի ծայրին, փոխում է շղթայի աճի ուսկցիայի արագության հաստատունները: գ) $\tau_2=0$ և լուծիչը տեղակալում է աճող շղթայի ծայրի M_2 մոնոմերի միավորին: դ) $\tau_2=0$ շղթայի աճի ուսկցիան M_2 մոնոմերով դարձելի է:

Համատեղ պոլիմերումը բ, գ, դ, մեխանիզմներով ընթանալիս մոնոմերների բաշխումը համատեղ պոլիմերի շղթայում լինում է նույնը, եթե այդ մեխանիզմները նկարագրում են նաև համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը ելային խառնուրդի բաղադրությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Дургарян, Высокотемп. соед., А10, 1709 (1968).
2. A. A. Дургарян, Высокотемп. соед. А9, 2335 (1967).
3. A. A. Дургарян, Арм. хим. ж., 23, 490 (1970).

ществ в ионный источник через диафрагму 30—40 мк, с записью на осциллографе Н-700, с быстрой разверткой (3—6 мин). Масс-спектры аминокетонов получены при 40—60° и 40 эв. Полученные результаты в пересчете на относительные проценты от максимального пика, принятого за 100, представлены на рисунке 1.

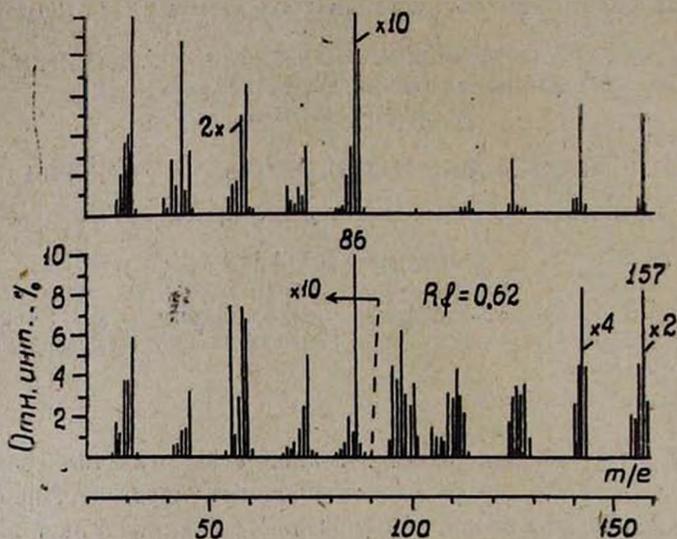


Рис. 1.

Как видно из масс-спектров, выделенные вещества имеют молекулярный вес, равный 157, т. е. являются изомерными кетонами. В масс-спектрах обоих веществ максимальным является пик иона с $m/e = 86$. Имеются метастабильные пики ($m^* = 47,1$), указывающие образование последнего из молекулярного иона и путь его дальнейшей фрагментации в ионы с $m/e = 58$ ($m^* = 39,1$) и $m/e = 30$ ($m^* = 15,5$). Следовательно, оба аминокетона содержат $(C_2H_5)_2NCH_2$ -группировку [2]. Наличие интенсивных пиков ионов $[M-29]^+$ и $[M-57]^+$, т. е. $[M-C_2H_5]^+$ и $[M-COCH_2CH_3]^+$, соответственно, в масс-спектре одного из изомеров ($R_f = 0,62$), отсутствие этих же пиков в масс-спектре второго изомера ($R_f = 0,88$), с одной стороны, и присутствие пика иона $[M-43]^+$, т. е. $[M-COCH_3]^+$ в масс-спектре изомера с $R_f = 0,88$, с другой стороны, указывают на их строение, как соответственно $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2COC_2H_5$ и $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COC_2H_5$.

Масс-спектрометрированию подвергали также продукты восстановления аминокетонов. Смесь аминокетонных спиртов, полученная восстановлением не разделенных на изомеры аминокетонов 1%-ной амальгамой натрия в среде 50%-ной водной уксусной кислоты, после повторной перегонки (т. кип. 197°) в тонком слое окиси алюминия в системе абсолютный эфир—абсолютный бензол (8:1) образует три пятна: $R_f = 0,75$; $R_f = 0,57$; $R_f = 0,30$. 0,3 мл этой смеси на колонке с окисью алюминия (40X

($\times 2,4$ см) в указанной системе растворителей разделили на 3 индивидуальные вещества с одним из вышеуказанных значений R_f и сняли их масс-спектры. Масс-спектры выделенных веществ, снятые при 100—120° и 40—50 эв, представлены на рисунке 2. Как видим, все

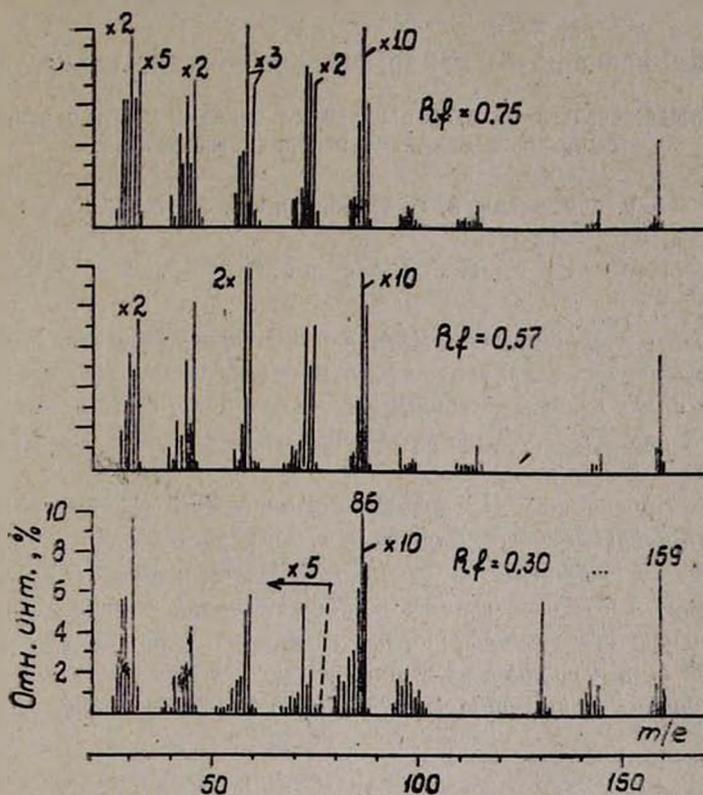


Рис. 2.

3 вещества имеют одинаковый молекулярный вес, равный 159, т. е. из смеси аминокетов нами выделено 3 изомерных аминокетов. Здесь также максимальными являются пики ионов с $m/e=86$. Присутствуют метастабильные пики $m^* = 45,5$ ($M \rightarrow 86$), $m^* = 39,1$ ($86 \rightarrow 58$) и $m^* = 15,5$ ($58 \rightarrow 30$), т. е. все 3 вещества содержат $(C_2H_5)_2NCH_2$ -группировку. Поскольку масс-спектры веществ с $R_f = 0,75$ и $R_f = 0,57$ идентичны, но отличаются интенсивностью пиков, они представляют собой диастереоизомеры. Это возможно при наличии в аминокете двух асимметрических центров, т. е. аминокета строения $(C_2H_5)_2NCH_2-CH(CH_3)CH(CH_2)OH$, полученного восстановлением соответствующего кетона $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COCH_3$ с $R_f = 0,88$. Действительно, в масс-спектре веществ с $R_f = 0,75$ и $R_f = 0,57$ присутствуют пики ионов $[M-45]^+$, т. е. $[M-CH(CH_3)OH]^+$, образовавшихся разрывом $C_\beta-C_\gamma$ -связи. В масс-спектре соединения с $R_f = 0,30$ присутствуют пики ионов $[M-29]^+$ и $[M-59]^+$, т. е. $[M-C_2H_5]^+$ и $[M-CH(OH)C_2H_5]^+$, образовав-

шихся разрывом соответственно $C_1-C_2H_5$ - и C_3-C_7 -связей в изомерном аминоспирте строения $(C_2H_5)_3N(CH_2)_2CH(OH)C_2H_5$. Как и следовало ожидать, пики ионов $[M-29]^+$ и $[M-59]^+$ отсутствуют в масс-спектрах вышеуказанных диастереоизомеров.

ԿՆՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿԿՏՐՆԵՐԸ

IV. ՄԵԹԻԼԵԹԻԿԵՏՈՒՑ ՄԱՆՆԻԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՎ ՍՅԱՑՎԱԾ β -ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿԿՏՐԱԶՓՈՒԿԱԸ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ց. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Ռ. Ք. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մաննիխի ռեակցիայով մեթիլէթիլկետոնից, պարաֆորմալդեհիդից և դիէթիլամինից ստացված և կրկնողաբար թորված դիէթիլամինակետոնների խառնուրդն ալյումինիումի օքսիդի օգնութեամբ եթեր-բենզոլ (8:1) սխտեմում բաժանված է 2 իզոմեր դիէթիլամինակետոնների (մոլ. կշ. = 157, $R_f = 0,62$ և $0,88$):

Այդ նույն խառնուրդի վերականգնումով ստացված դիէթիլամինասպիրտները (197°-ում կրկնողաբար թորված) ալյումինիումի օքսիդի օգնութեամբ նույն սխտեմում բաժանված են 3 իզոմեր ամինասպիրտների (մոլ. կշ. = 159, $R_f = 0,30$, $0,57$ և $0,75$): Անջատված ամինակետոնների և սպիրտների մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրութեամբ որոշված է նրանց կառուցվածքը: Հաստատված է, որ Մաննիխի ռեակցիան տվյալ դեպքում ընթանում է ինչպես մեթիլեն, այնպես էլ կարբոնիլ խմբին հարևան մեթիլ խմբի ջրածինների հաշվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մնձջոյան, Գ. Ա. Գեւորկյան, *Արմ քիմ. ժ.*, 22, 743 (1969).
2. Ա. Լ. Մնձջոյան, Ս. Ե. Ագաճյան, Ք. Թ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 22, 779 (1969).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.43+546.273

ИК СПЕКТРЫ ВОДНЫХ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ,
 СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Г. Г. БАБАЯН, А. С. БУРНАЗЯН, А. Н. КАРИБЯН, Л. И. АРУТЮНЯН
 и Н. С. ВЛАСОВА

Научно-исследовательский горнометаллургический институт (Ереван)

Поступило 26 II 1970

Проведено исследование ИК спектров синтезированных боратов кальция, стронция и бария, прокаленных при 100, 500 и 900°. Записи проведены в диапазоне от 650 до 5000 см^{-1} с использованием смежных призм NaCl и LiF.

Показано, что для упомянутых боратов имеется закономерный сдвиг полос поглощения в зависимости от ионных потенциалов элементов. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ -группы, при нагреве боратов до 500° заметно ослабевают, а при 900° исчезают.

Рис. 3, библи. ссылок. 6.

Изучению ИК спектров боратов посвящен ряд работ [1—6], в которых выявлены полосы поглощения, вызванные колебаниями борокислородной связи, связи бор-гидроксил и колебаниями BO_3^{--} и BO_4^{--} .

Природные бораты исследованы Ахмановой [1]. По виду спектров в области валентных и деформационных колебаний B—O , B—OH (400—1700 см^{-1}) минералы разделены на группы ортоборатов, содержащих в структуре изолированные треугольнички BO_3^{--} , и более сложных боратов. Плюсица и Харитонов [2], сопоставляя кристаллохимические данные ИК спектров поглощения боратов, выделяют области поглощения группы BO_3^{--} 1250—1430, $\text{BO}(\text{O}, \text{OH})_4$ 900—1100 и смешанных элементов 700—800, 900—1200, 1250—1430 см^{-1} . Власова, Валяшко [6], изучив спектры поглощения водных боратов в области 400—2000 см^{-1} , считают, что полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи B—O различной координации, располагаются примерно следующим образом: валентные колебания $\nu_{\text{B}(4)\text{—O}}$ 950—1110, $\nu_{\text{B}(3)\text{—O—B}(4)}$ 1000—1130, $\nu_{\text{B}(4)\text{—O—B}(4)}$ 1150—1250, $\nu_{\text{B}(3)\text{—O—B}(3)}$ 1250—1350, $\nu_{\text{B}(3)\text{—OH}}$ 1190—1200, $\nu_{\text{B}(3)\text{—O}}$ 1350—1430, деформационные колебания $\delta_{\text{B}(3)\text{—O—B}(3)}$ 700—800 см^{-1} , колебания более крупных борокислородных комплексов 400—700 см^{-1} .

Нами исследованы ИК спектры синтезированных боратов щелочноземельных металлов (рис. 1—3): дибората кальция, дикальцийгексабората, либората стронция, дистронцийгексабората, гексабората стронция, дибората бария, дибарийгексабората и гексабората бария. Для исследова-

дования были приготовлены взвеси указанных боратов в вазелиновом масле с частичной компенсацией последнего.

Запись ИК спектров производилась в диапазоне от 5000 см^{-1} до 650 см^{-1} с использованием смежных призм NaCl и LiF.

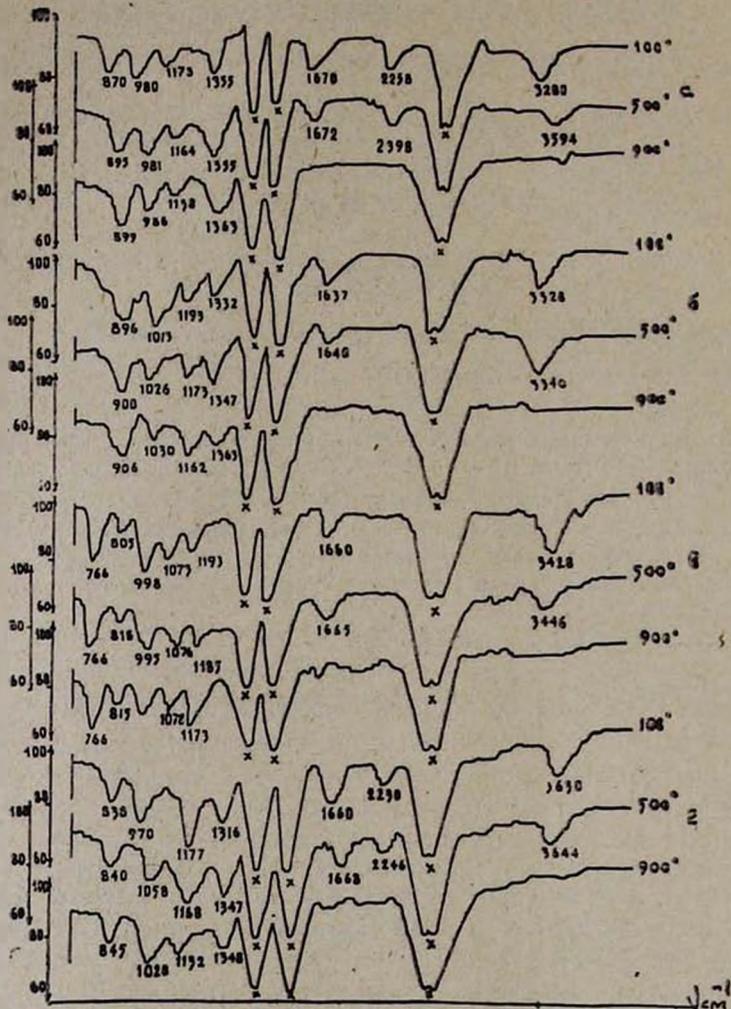


Рис. 1. ИК спектры поглощения: а — дибората кальция; б — дикальцийгексабората; в — гексабората кальция; г — гексакальцийдекабората.

Изучение ИК спектров поглощения образцов синтезированных боратов (рис. 1, 2 и 3), прокаленных при температурах 100, 500 и 900°, показало, что с повышением температуры полосы поглощения $\text{V}_{(3)}-\text{OH}$ в области $1100-1200\text{ см}^{-1}$ смещаются в более длинноволновую часть спектра. Кроме того, у упомянутых боратов сильно выражены полосы поглощения с частотой $1600-1700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям группы $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, и полосы с частотой

2200—2300 и 3600—3700 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$.

С возрастанием температуры интенсивность полос деформационных и валентных колебаний группы $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ заметно ослабевает, а при 900° они вообще исчезают, что указывает на полное удаление воды.

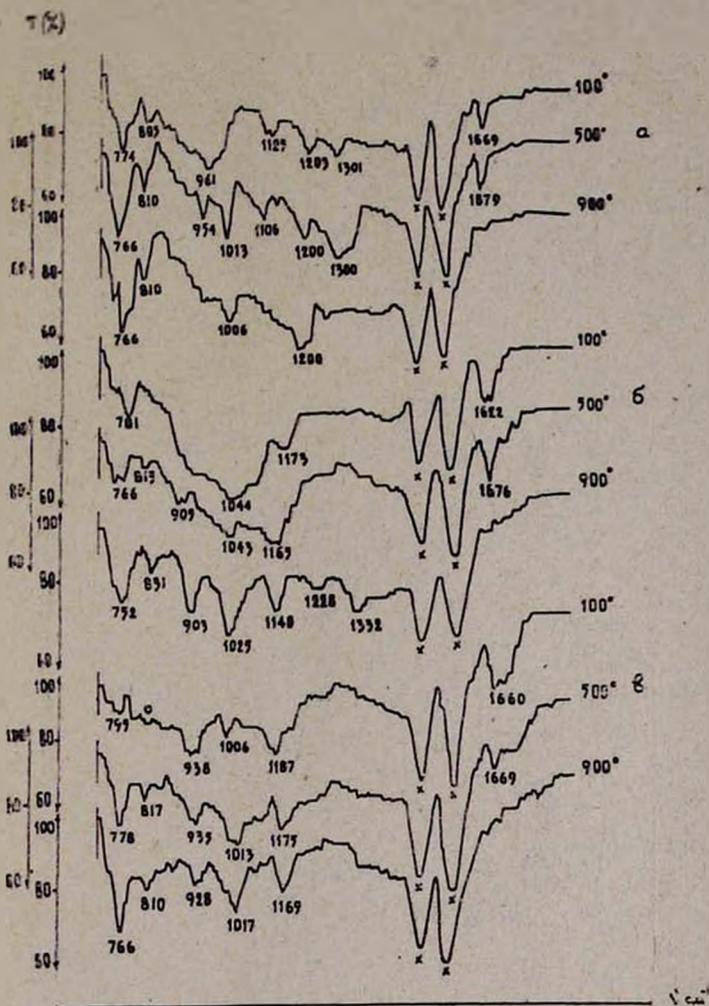


Рис. 2. ИК спектры поглощения: а — дибората стронция; б — дистронцийгексабората; в — гексабората стронция.

Впервые сняты ИК спектры для дистронций- и дибарийгексаборатов. Для них характерны полосы поглощения 750—800, 900—1100, 1100—1200 и 1600—1700 см^{-1} .

ИК спектры гексакальцийдекабората характеризуются сильно выраженными полосами поглощения в области 840, 970, 1058, 1177, 1316, 1668, 2240 и 3630 см^{-1} . При нагревании бората полоса поглощения

1177 см^{-1} смещается в область длинноволновых колебаний; при 500° — 1168 см^{-1} , 900° — 1132 см^{-1} ; полоса же поглощения 1316 см^{-1} смещается в область коротковолновых колебаний: при 500° — 1347 см^{-1} , 900° — 1348 см^{-1} . Деформационные 1660 см^{-1} и валентные колебания 2230 и 3630 см^{-1} при нагреве до 500° ослабевают, а при 900° исчезают.

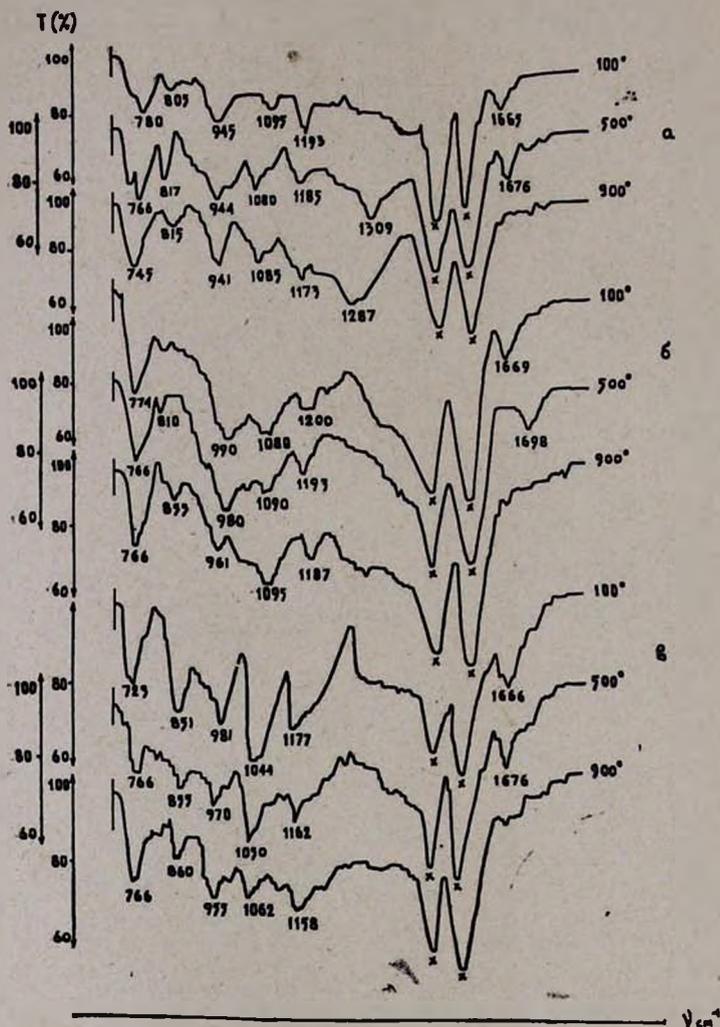


Рис. 3. ИК спектры поглощения; а — дибората бария; б — дибарийгексабората; в — гексабората бария.

ИК спектры диборатов кальция, стронция и бария характеризуются сильными полосами поглощения в области 900 — 1000 см^{-1} , относящимися к колебаниям связи $\text{B}_{(4)}\text{—O}$.

При сравнении спектров боратов кальция — 980 , стронция — 961 и бария — 945 см^{-1} заметен закономерный сдвиг полосы поглощения с

изменением ионного потенциала элемента ($P = l/r_1$); для кальция $P_l = 1,92$, стронция $P_l = 1,67$ и бария $P_l = 1,45$, т. е. с уменьшением ионного потенциала элемента и прочности связи металл—кислород полоса поглощения связи В—О сдвигается в длинноволновую область. Это связано с тем, что возрастание притяжения катион—кислород вызывает одновременное возрастание отталкивания атомов кислорода, окружающих катион, что ведет к относительному укорачиванию В—О-связей и, следовательно, сдвигу полосы поглощения.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ, ՍՏՐՈՆՅԻՈՒՄԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ԲՈՐԱՏՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒՌՆԱԶՅԱՆ, Հ. Ն. ՂԱՐԻՔՅԱՆ, Լ. Ի. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ
Է. Ն. Ս. ՎԱՍՍՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են կալցիումի, ստրոնցիումի և բարիումի սինթեզված բորատների 100, 500 և 900°-ում բոված նմուշների իվ սպեկտրները:

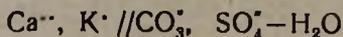
5000—650 սմ⁻¹ դիապազոնում NaCl և LiF խառը պրիզմաների կիրառումով ցույց է տրված, որ կալցիումի, ստրոնցիումի և բարիումի դիբորատների համար գոյություն ունի կլանման շերտերի օրինաչափ տեղաշարժ, կախված կատիոնների իոնական պոտենցիալներից:

Բորատների OH(H₂O)-խմբի տատանումներին համապատասխանող կլանման շերտերն զգալիորեն թուլանում են 500° տաքացնելու դեպքում, իսկ 900° տաքացնելիս նրանք անհետանում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Ахманова, ЖСХ, 3, 28 (1962).
2. И.И. Плюсина, Ю. Л. Харитонов, ЖСХ, 4, 555 (1963).
3. J. O. Edwards, G. C. Morrison, V. E. Ross, J. W. Schultz, J. Am. Chem. Soc., 77, 266 (1955).
4. H. Moenke, Mineralspektren, Leipzig, 1964.
5. C. E. Weir, E. R. Lippincott, J. Res. Nat. Bur. Stand, 65A, № 3, (1961).
6. Е. В. Власова, М. Г. Валашко, ЖНХ, 9, 1539 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ



1. РАСТВОРИМОСТЬ ТРОИНОЙ СИСТЕМЫ $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 70°C

С. С. КАРАХАНЯН, Г. О. ГРИГОРЯН, И. М. МАХТЕСЯН и А. Н. АСЛАНЯН

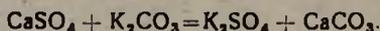
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 I 1970

В работе приводятся результаты изучения растворимости при 70° трехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, являющейся составной частью взаимных четверных систем $\text{Ca}^{++}, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{--}, \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$. Установлено отсутствие образования двойных солей и отмечены поля кристаллизации K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 совместно с $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 1, библиографических ссылок 5.

Ранее нами была показана возможность разложения пентасоли поташом [1]. Однако в этом процессе поташ взаимодействует также с гипсом согласно уравнению



При этом жидкая фаза отделялась противоточной промывкой при 70° и смешивалась с азотно-фосфорнокислой вытяжкой с дальнейшей переработкой на трехкомпонентное удобрение [1].

Для полной характеристики состава твердой фазы с целью дальнейшей ее переработки на гипсовое вяжущее вещество и более четкой организации технологии получения азотно-фосфорно-калийного удобрения исследование взаимной четверной системы $\text{Ca}^{++}, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{--}, \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ становится настоятельной необходимостью.

В настоящей работе приводятся результаты изучения части вышеуказанной системы, а именно, изотерма растворимости трехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 70° . Эта система изучена при 30 [2], 50 [3] и 150° [4].

Экспериментальная часть

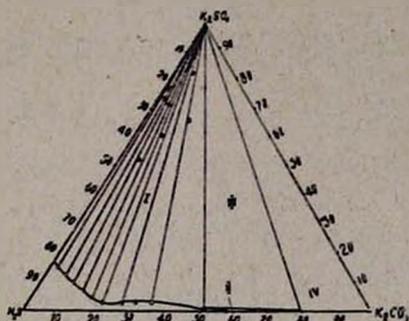
К насыщенным при 70° растворам K_2CO_3 и K_2SO_4 добавляли небольшими порциями соответственно твердые соли K_2SO_4 и K_2CO_3 . Изучение растворимости проводили изотермическим методом. Запаянные стеклянные ампулы с реакционной смесью помещали в водяной термостат, постоянно температуры которого поддерживалось контактным

и контрольным термометрами. Установление равновесия контролировали анализом жидкой фазы. Для предотвращения изменения состава жидкой фазы при отборе проб ее отделяли от твердой путем фильтрации при 70° .

Твердые и жидкие фазы анализировались на содержание в них K_2CO_3 , K^+ и SO_4 . Содержание SO_4 определялось осаждением, K_2CO_3 -титрацией 0,1 н HCl по метилоранжу, калий — пламенным фотометром „Цейсс“.

Полученные данные представлены на рисунке.

Рис. Изотерма растворимости в системе $K_2CO_3-K_2SO_4-H_2O$ при 70° . I — поле кристаллизации K_2SO_4 ; II — кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$; III — совместной кристаллизации K_2SO_4 и $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$; IV — кристаллизации K_2CO_3 .



Из приведенных данных (рис.) видно, что в данной системе не образуются двойные соли или твердые растворы. Изотерма растворимости проста и состоит из двух ветвей — растворимости K_2SO_4 в насыщенном растворе K_2CO_3 и K_2CO_3 в насыщенном растворе K_2SO_4 .

Ветвь карбоната, как более растворимого компонента, мала. Карбонат калия оказывает сильное высаливающее воздействие на сульфат калия, понижая его растворимость с 17,3% при отсутствии карбоната до 0,105% при насыщении раствора двумя твердыми фазами.

Из диаграммы равновесия данной системы при 70° видно, что сульфат калия кристаллизуется в безводной форме, карбонат калия — в виде $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$.

Составы твердых фаз карбоната и сульфата калия установлены химическим, кристаллооптическим и рентгенографическим методами, а также методом «остатков» Шрейнемакерса. Соединение, выкристаллизованное из поля I, представляет собой изотермичные, хорошо образованные кристаллы размерами 10—500 μ с чистой поверхностью, с показателями преломления $N_p = 1,495$; $N_g = 1,494$ (показатели сульфата калия); кристаллы же из поля II — мельчайшие зерна с высоким двупреломлением: $N_g = 1,51$; $N_p = 1,47$ (полутораводный карбонат калия).

Рентгенограммы соединений, полученных из полей I и II, имеют соответственно следующие межплоскостные расстояния (d/n) основных линий (Å): 2,9824; 2,8381; 2,4826; 2,3844; 2,2116; 1,9679 и 7,1637; 3,0053; 2,7811; 2,5513; 2,2646; 1,9771; 1,8604. При сопоставлении этих данных с данными каталога находим, что они соответствуют безводному сульфату калия и полутораводному карбонату калия.

Таким образом, можно заключить, что в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ при 70° существуют одна эвтоническая точка, поля кристаллизации безводного сульфата калия, полутораводного карбоната калия, поля их совместной кристаллизации и кристаллизации безводного карбоната калия.

70°-ՈՒՄ $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄԻ
 ԼՈՒՇԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԻԶՈԹԵՐՄԸ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Գ. Ն. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ի. Մ. ՄԱՆՏԵՍՅԱՆ Լ Ա. Ն. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ սիստեմը հանդիսանում է K^+ , $Ca^{++} // CO_3^{2-}$, SO_4^{2-} — H_2O փոխադարձ քառակոմպոնենտ սիստեմի բաղկացուցիչ մասը:

Այդխառանքում բերված է 70° -ում $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ սիստեմի լուծելիության իզոթերմը: Ուսումնասիրված սիստեմում ընդգծված են K_2SO_4 , $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ և K_2SO_4 և $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ համատեղ բյուրեղացման մարզերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Р. Л. Мирумова, Изв. АН Арм. ХН, 18, 615 (1965).
2. Хуасюэ—Сюэбао, «Acta chim. Sinica», 30, 570 (квт., рез. англ.), (1964).
3. Н. П. Лужная, С. Н. Косячкова, Изв. сектора физ-хим. анализа АН СССР, 25, 345 (1954).
4. Л. С. Иткина, В. Ф. Кохова, Изв. сектора физ-хим. анализа АН СССР, 26, 242 (1955).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944+547.362+547.413

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

IV*. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,1,2-ТРИХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

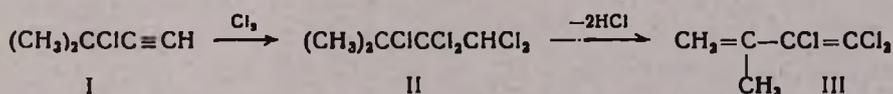
Поступило 27 IV 1970

Предложен способ получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 путем хлорирования 3-хлор-3-метилбутина-1 в 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутан с последующим дегидрохлорированием. Показано, что при дегидрохлорировании 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана образуется 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутен-1, который в более жестких условиях превращается в 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиен-1,3.

Библ. ссылок 4.

В патентной литературе имеются указания [1] о возможности получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 конденсацией изопропилового спирта с тетрахлорэтиленом при 560° и дальнейшей дегидратацией полученного 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 действием активированного глинозема при 270—280°. Выходы продуктов конденсации, а также дегидратации в патентах не указаны.

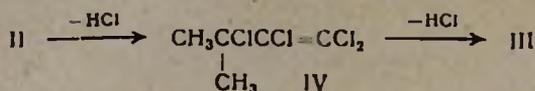
Нами предлагается способ получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3, исходя из 3-хлор-3-метилбутина-1, путем хлорирования и дегидрохлорирования:



3-Хлор-2-метилбутин-1 (I) легко получается из диметилэтинилкарбинола действием соляной кислоты в присутствии полухлористой меди [2, 3]. Хлорированием I в четыреххлористом углероде при 35—40° получили 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутан (II) с 88,4% выходом. При отщеплении двух молекул хлористого водорода от II действием спиртового раствора едкого кали получается 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиен-1,3 (III) (75,6%).

* Сообщение III см. ЖОрХ, 8, 25 (1970).

Показано, что отщепление молекулы хлористого водорода от II происходит в следующей последовательности:



Так, при проведении дегидрохлорирования в более мягких условиях (действием жидкого аммиака, водного или спиртового раствора едкого натра, последнего при комнатной температуре) получается исключительно 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутен-1 (IV), строение которого доказано омылением 10%-ным раствором бикарбоната натрия в 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ол-3 и дегидрохлорированием, действием спиртового раствора едкого кали в III. 1,1,2-Трихлор-3-метилбутен-1-ол-3 был получен также дегидрохлорированием 1,1,2,2-тетрахлор-3-метилбутанола-3.

Экспериментальная часть

Чистоту исходных и конечных продуктов определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М с детектором-катарометром. Использовались стальные колонки с 12% апизона, 12% твина-60 на хромосорбе, газ-носитель—гелий 30—50 мл/мин, температура 150—200°.

1,1,2,2,3-Пентахлор-3-метилбутан. В раствор 90 г 3-хлор-3-метилбутана-1, полученного по [3] (т. кип. 74—76°/680 мм; n_D^{20} 1,4175), в 200 мл четыреххлористого углерода при 25—30° пропустили хлор до привеса 124 г. После удаления растворителя из полученного масла (211 г) фракционированием выделили 189,7 г (88,4%) 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана с т. кип. 116—118°/20 мм; d_4^{20} 1,5116; n_D^{20} 1,5172. MR_D найдено 48,68, вычислено 48,99. Найдено %: Cl 72,2. $C_5H_7Cl_5$. Вычислено %: Cl 72,59.

1,1,2-Трихлор-3-метилбутадиен-1,3. К смеси 80 г едкого кали и 80 г этилового спирта при перемешивании по каплям (в течение 2 часов) прибавили 115 г 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана. Смесь перемешивали при 80—90° в течение 5 часов, а затем подвергли перегонке с водяным паром. Из масляного слоя отгона после высушивания хлористым кальцием перегонкой выделили 60,8 г (75,4%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 39—41°/11 мм; d_4^{20} 1,2902; n_D^{20} 1,5003; MR_D найдено 39,01, вычислено 39,51 (в лит. [1] т. кип. 39°/11 мм; d_4^{25} 1,2893; n_D^{25} 1,4982).

1,1,2,3-Тетрахлор-3-метилбутен-1. а). Охлажденную углекислотой смесь 300 мл жидкого аммиака и 71,5 г 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана перемешивали в течение 5 часов и оставили для испарения аммиака. Затем прибавили воду и из масляного слоя после высушивания хлористым кальцием перегонкой выделили 49,4 г (81,0%) 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 с т. кип. 78—79°/10 мм; d_4^{20} 1,4104; n_D^{20} 1,5156; MR_D найдено 44,24, вычислено 44,29. Найдено %: Cl 68,1. $C_5H_7Cl_4$. Вычислено %: Cl 68,7.

б). 24,4 г 1,1,2,3-пентахлор-3-метилбутана и 13,4 г 60%-ного водного раствора едкого натра перемешивали при 80° в течение 6 часов, затем перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после сушки хлористым кальцием фракционировкой выделили 14,6 г (70,1%) 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 с т. кип. 78—79°/11 мм; n_D^{20} 1,5160 и 1,5 г фракции, кипящей при 79—117°/11 мм. Согласно ГЖХ, эта фракция содержит ~5% 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3.

в). К смеси 14 г едкого натра и 25 мл этилового спирта при 0° при перемешивании по каплям прибавили 52 г 1,1,2,3-пентахлор-3-метилбутана. Перемешивание продолжали при 25—30° еще 4 часа. Смесь перегнали с водяным паром из масляного слоя отгона, после сушки перегонкой выделили 34,5 г (71,6%) 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 с т. кип. 88—89°/19 мм; n_D^{20} 1,5150. В продуктах реакции 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-н-1,3 не обнаружен. В одном из аналогичных опытов, в котором едкий натр и пентахлор-3-метилбутан были взяты в количествах 0,75 и 0,22 моля, соответственно, наряду с 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутаном, обнаружены и следы 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-на-1,3. Проведение реакции при 50° и выше приводит к увеличению количества 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-на-1,3.

1,1,2-Трихлор-3-метилбутен-1-ол-3. а) Дегидрохлорирование 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутанола-3. К 60 г едкого натра и 60 мл этилового спирта при перемешивании по каплям прибавили 112 г 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутанола-3 (т. кип. 95—97°/6 мм, n_D^{20} 1,5085 [4]). Смесь перемешивали при 70—80° еще 5 часов, а затем перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после высушивания над сернистым натрием перегонкой выделили 74,1 г (79,6%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. 90—92°/11 мм, n_D^{20} 1,5069, что соответствует литературным данным [1].

б) Омыление 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1. 20 г 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 перемешивали в течение 6 часов при 85—90° с 70 мл 10%-ного раствора бикарбоната натрия, а затем перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после высушивания над сернистым натрием перегонкой выделили 13,2 г (70,0%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. 90—92°/11 мм; n_D^{20} 1,5069; идентичен с трихлор-метилбутенолом, полученным по способу (а).

Отщепление хлористого водорода от 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1. 50 г 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 перемешивали в течение 6 часов при 85—90° с 15 г едкого натра в присутствии 40 мл этилового спирта, затем смесь перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после высушивания хлористым кальцием перегонкой выделили 32,5 г (78,8%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-на-1,3 с т. кип. 39—41°/11 мм; n_D^{20} 1,5003. Согласно ГЖХ, идентичен с 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-ном-1,3, полученным вышеописанным способом. 1,1,2-Трихлор-3-метилбутадие-н-1,3 при стоянии в течение нескольких месяцев не заполимеризовался.

ԳԻՆՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IV. 1,1,2-ՏՐԻՔԼՈՐ-3-ՄԵՔԻԼՐՈՒՏԱԴԻՆՆ-1,3-Ի ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Գ. ՌԱՖԱՅԵԼՅԱՆ և Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է 1,1,2-տրիքլոր-3-մեթիլբուտադիեն-1,3-ի ստացման եղանակ՝ 3-քլոր-3-մեթիլբուտին-1-ի քլորմամբ մինչև 1,1,2,2,3-պենտաքլոր-3-մեթիլբուտանը և վերջինի հետագա դեհիդրոքլորմամբ: Ցույց է տրված, որ մեղմ պայմաններում 1,1,2,2,3-պենտաքլոր-3-մեթիլբուտանի դեհիդրոքլորումը հանդեպում է 1,1,2,3-տետրաքլոր-3-մեթիլբուտեն-1-ի գոյացման, որն ավելի խիստ պայմաններում դեհիդրոքլորվում է 1,1,2-տրիքլոր-3-մեթիլբուտադիեն 1,3-ի 75% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. L. Schlichting, E. D. Well, Бельг. пат. 622421; [С. А., 59, 11255 (1963)]; Брит. пат. 1011982 [С. А., 64, 14091 (1966)].
2. Т. А. Фаворская, ЖОХ, 9, 386 (1939).
3. G. F. Hennion, A. P. Bolsselle, J. Org. Chem., 26, 725 (1961).
4. G. F. Hennion, G. M. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 62, 1368 (1940).

УДК 542.943+542.952.3

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

VIII. ОКИСЛЕНИЕ 6,7,7-ТРИХЛОР-6-ГЕПТЕНОВОЙ КИСЛОТЫ
 НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Л. А. ВОСКАНЯН, М. Т. ДАНГЯН, С. Г. ШАХБАЗЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

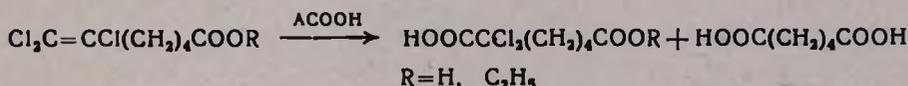
Поступило 12 II 1970

Окислением надуксусной кислотой из 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты и ее этилового эфира получены α,α -дихлорпимелиновая кислота и моноэтиловый эфир α,α -дихлорпимелиновой кислоты, соответственно. 6,7,7-Трихлор-6-гептеновая кислота приготовлена из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 малоновым синтезом.

Библ. ссылок 5.

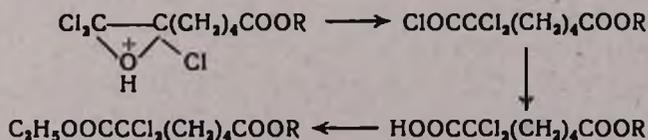
В последние годы, изучая перегруппировки при эпексидировании надкислотами моно-, ди- и трихлорвинильных соединений, мы сделали ряд наблюдений, которые, наряду с имеющимися литературными данными [1,2,3,4], позволяют сформулировать некоторые закономерности. В частности установлено, что в условиях эпексидирования мигрировать будет та группа, которая легче образует анион, и что эта группа (в данном случае атом хлора) мигрирует от того атома углерода, у которого число атомов хлора больше.

Для получения новых данных о перегруппировке трихлорвиниловых соединений при окислении изучено окисление надуксусной кислотой 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты и ее этилового эфира. Показано, что наряду с α,α -дихлорпимелиновой кислотой и ее моноэтиловым эфиром образуется адипиновая кислота:

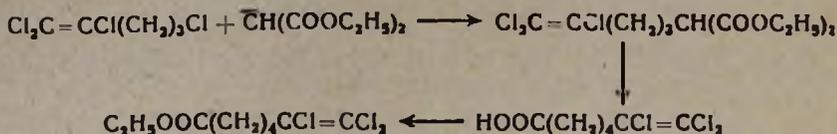


Как и предполагали выход α,α -дихлорпимелиновой кислоты был значительно ниже, чем α -хлорпимелиновой [2].

Дихлорпимелиновая кислота является продуктом изомеризации промежуточного трихлорэпоксидного соединения; она обычным способом (SOCl₂, C₂H₅OH) переведена в диэтиловый эфир.



Следует отметить, что двойная связь в трихлорвиниловых соединениях настолько обеднена электронами, что не подвергается серноокислотному гидролизу в обычных условиях и лишь при температуре более 140° наблюдается заметное выделение HCl. Исходные 6,7,7-трихлоргептен-6-овая кислота и ее этиловый эфир получены из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 [5] малоновым синтезом



Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир 4,5,5-трихлорпентен-4-малоновой кислоты. Получен обычным малоновым синтезом из 105 г (0,5 моля) 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 [5] и 80 г (0,5 моля) малонового эфира. Выход 96 г (57,8%); т. кип. 146—150°/1 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,2448; найдено M_{RD} 75,05, вычислено 75,22. Найдено %: Cl 32,59. $C_{12}H_{17}Cl_4O_4$. Вычислено %: Cl 32,30.

6,7,7-Трихлор-6-гептеновая кислота. Получена по общей методике гидролизом диэтилового эфира 4,5,5-трихлорпентен-4-малоновой кислоты водным раствором щелочи. Из 96 г (0,32 моля) эфира получают 56,2 г (75%) 6,7,7-трихлор-6-пентеновой кислоты, т. кип. 123—126°/3 мм; n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 1,3478; найдено M_{RD} 50,79, вычислено 50,20. Найдено %: Cl 45,56. $C_7H_9Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 46,00.

Этиловый эфир 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты. Т. кип. 99—101°/1 мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2319; найдено M_{RD} 59,54, вычислено 59,60. Найдено %: Cl 41,59. $C_9H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 41,04.

α,α-Дихлорпимелиновая кислота. Смесь 26,2 г (0,12 моля) 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты, 100 мл уксусного ангидрида и 55 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивают до образования гомогенного раствора и нагревают 60 часов при 60—65°. Отгоняют уксусную кислоту под уменьшенным давлением, к остатку прибавляют эфир и отфильтровывают нерастворимую адипиновую кислоту (1,7 г), т. пл. 149—150° (хлороформ). Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала. Эфирный раствор перегоняют в вакууме. После отгонки исходного продукта собирают дихлорпимелиновую кислоту при 160—163°/1 мм. Выход 10,2 г (37,08%); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,4129; найдено M_{RD} 47,93, вычислено 47,33. Найдено %: Cl 31,55. $C_7H_{10}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 31,00.

Моноэтиловый эфир α,α-дихлорпимелиновой кислоты. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 31,6 г (0,02 моля) этилового эфира 6,7,7-трихлоргептен-6-овой кислоты, 200 мл уксусного ангидрида и 70 мл 30%-ной перекиси водорода получили 1,2 г адипи-

новой кислоты, т. пл. 148—150° (хлороформ) и 8 г (15%) моноэтилового эфира α, α -дихлорпимелиновой кислоты, т. кип. 148—150°/1 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,3406; найдено MR_D 56,81, вычислено 56,69. Найдено %: Cl 28,18. $C_8H_{14}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 28,00.

Диэтиловый эфир α, α -дихлорпимелиновой кислоты. Т. кип. 109—112°/1 мм; n_D^{20} 1,4742; d_4^{20} 1,2279, найдено MR_D 65,30, вычислено 65,94. Найдено %: Cl 32,60. $C_{12}H_{18}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 33,20.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

VIII. 6, 7, 7, -ՏՐԻՔԼՈՐԶԵԳՏԵՆ-Ց-ՔՔ-ՎԻ ՕՔՍԻՂԱՑՈՒՄ ՔԱՅԱՆԱԳԵՐՔՎՈՎ

Լ. Ա. ՍՈՎԱՆՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՂԱՅԱՆ, Ս. Գ. ՇԱՀԱԶԱՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է տրիքլորպիլինիլային ($Cl_2C=CCl-$) խմբավորում պարունակող հեպտենաթթվի և նրա էթիլէսթերի օքսիդացումը քացախազերթթվով: Ստացվել են համապատասխան α, α -դիքլորպիլինաթթուն և նրա մենոէթիլէսթերը: Որպես կողմնակի արգասիք անջատվել է ադիպինաթթու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ. 12, 353 (1959); 13, 259 (1960), 15, 253 (1962).
2. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195, 893 (1967).
3. Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 21, 851 (1968).
4. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Г. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 962 (1968).
5. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, С. Ф. Месропян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 956 (1968).

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ
 СПОСОБНОСТЬЮ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНИЛГАЛОГЕНИДОВ
 В РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

Ш. О. БАДАНЯН, С. А. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 V 1970

Выведен ряд реакционной способности некоторых замещенных винилэтинилкарбинилхлоридов с аминами в реакции кумуленообразования. Найдено, что электроноакцепторные группы (хлор и бром) в положении 2 винилэтинильной системы, в отличие от электронодонорной метильной группы, облегчают реакцию кумуленообразования. Табл. 2., библиографические ссылки 6.

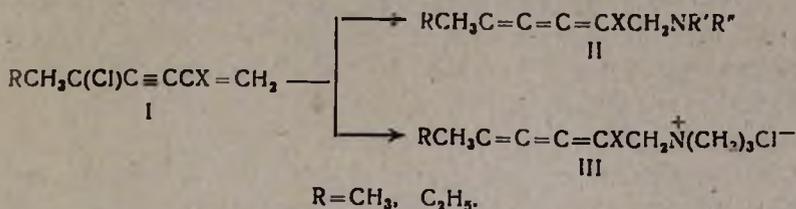
Ранее нами было показано, что галоидсоединения винилэтинильного ряда с атомом галоида, соседнего с ацетиленовой связью, в реакциях нуклеофильного замещения с аминами проявляют характерные особенности, заключающиеся в том, что наряду с нормальным замещением образуются и кумулены [1].

Таким образом, винильная группа в винилэтинилкарбинилгалогенидах не выступает в роли пассивного заместителя. Ее введение в γ -положение пропаргильной системы приводит к резкому изменению направления реакции, а именно, винильная группа включается в протекающую реакцию. Кроме того, на многих примерах было показано [2], что увеличение объема заместителей, связанных непосредственно с α -атомом пропаргильной системы, приводит к увеличению скорости и выхода продуктов этой реакции. С этой точки зрения интересно было проследить, каким образом заместители в других положениях данной системы влияют на ход найденной реакции. Последнее обстоятельство заинтересовало нас и в связи с тем, что аналогичная реакция изопропенилкарбинилхлоридов с аминами протекает с большим трудом; она имеет место только после продолжительного нагревания компонентов [3]. Однако указанные условия проведения реакции настолько жестки, что выделение кумуленовых аминов становится невозможным. Последние в условиях реакции гидратируются в β -диалкиламино- α,β -ненасыщенные кетоны [3]. Можно полагать, что причиной такого поведения указанной системы являются либо электронные эффекты, либо пространственные затруднения, создаваемые метильной группой.

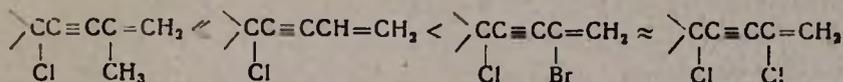
С целью разрешения интересующих нас задач мы изучили реакцию различных аминов с галоидвинилэтинилкарбинилхлоридами общей формулы $\text{>C(Cl)C}\equiv\text{CCX}=\text{CH}_2$ (где $\text{X}=\text{Cl, Br}$), в которых атомы X обладают достаточным пространственным влиянием, но имеют противоположный по сравнению с метильной группой электронный эффект.

Реакция между галоидвинилэтинилкарбинилхлоридами I и аминами наступает при простом смешении компонентов. В качестве един-

ственных продуктов реакции были выделены кумулены II, III. Это было подтверждено данными ИК спектроскопии, показавшими отсутствие частот ацетиленовой, алленовой и монозамещенной винильной групп. В то же время в ИК спектрах указанных соединений присутствует ряд интенсивных полос поглощения (2060—2070, 1610—1620, 1440, 1360, 830 см^{-1}), характерных для кумуленовой группировки [1, 2, 4].

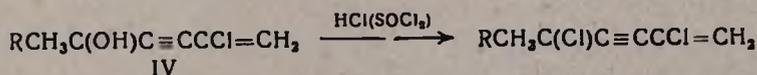


Сопоставление этих и ранее полученных данных [1—3] позволило составить для винилэтинилкарбинилхлоридов следующий ряд активности в реакции кумуленообразования:



Найденная зависимость реакционной способности замещенных винилэтинилкарбинилхлоридов легко объясняется электронными эффектами этих заместителей. По-видимому, это влияние сказывается в том, что заместители или увеличивают (облегчая реакцию замещения) или же поглощают частичный положительный заряд (затрудняя реакцию замещения), имеющийся на конечном углеродном атоме винильной группы. Кроме того, найденный ряд реакционной способности, несомненно, говорит о том, что заместители у второго атома углерода винильной группы не создают существенного пространственного препятствия реакции кумуленообразования.

Синтез хлорвинилэтинилкарбинилхлоридов I осуществлен, исходя из хлорвинилацетиленовых карбинолов IV, получаемых взаимодействием кетонов с хлорвинилацетиленом [5]. Синтезированные хлорвинилацетиленовые карбинолы легко вступают в реакцию с хлористыми водородом и тиоилом. В обоих случаях с хорошими выходами получается один и тот же дихлорид:



Экспериментальная часть

Диметил(2-хлорвинилэтинил)карбинол. В смесь 20 г едкого кали и 100 мл сухого эфира при охлаждении внесено 17,3 г хлорвинилацетилена и 25 мл ацетона с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около -5° . Реакционная смесь перемешива-

лась при 0° в течение 5 часов. При охлаждении ледяной водой прибавлено 30 мл воды, продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт 10% -ным раствором соляной кислоты, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан. Получено 17 г (58,8%) диметил(2-хлорвинилэтинил) карбинола (IV, $R = CH_3$), т. кип. $64-65^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4940 [5].

Метилэтил(2-хлорвинилэтинил)карбинол. Аналогично вышеописанному, из 8,65 г хлорвинилацетилену, 10 г метилэтилкетона в присутствии 15 г сухого едкого кали получено 8,6 г (50%) метилэтил(2-хлорвинилэтинил)карбинола (IV, $R = C_2H_5$), т. кип. $75^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,0216. Найдено %: Cl 21,9. $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: Cl 22,3.

Диметилхлорвинилэтинилкарбинилхлорид. а). В колбу помещено 17 г диметилхлорвинилэтинилкарбинола и при охлаждении пропущен ток 3,4 г хлористого водорода. В реакционную смесь добавлен безводный сернистый магний. На следующий день после перегонки выделено 7,4 г (38,7%) диметилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = CH_3$), т. кип. $62-63^\circ/17$ мм; n_D^{20} 1,4982 [6].

б). К смеси 5 г диметилхлорвинилэтинилкарбинола и 8 мл пиридина при перемешивании прибавлено 8 г хлористого тионила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около 20° . Реакционная смесь перемешана при 20° в течение 3 часов. Затем добавлено 10 мл воды, продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен и разогнан в вакууме. Получено 2,7 г (50,9%) диметилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = CH_3$); т. кип. $60-62^\circ/17$ мм; n_D^{20} 1,5000 [6].

Метилэтилхлорвинилэтинилкарбинилхлорид. а). Из 5 г метилэтилхлорвинилэтинилкарбинола и 2 г хлористого водорода вышеописанным способом получено 2,9 г (54,7%) метилэтилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = C_2H_5$), т. кип. $74^\circ/14$ мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,1126 [6].

б). Из 5 г метилэтилхлорвинилэтинилкарбинола и 8 г хлористого тионила в присутствии 8 мл пиридина получено 3,1 г (58,5%) метилэтилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = C_2H_5$), т. кип. $71^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4970 [6].

Взаимодействие диалкилхлорвинилэтинилкарбинилхлоридов с вторичными аминами. Смесь диалкилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида и диалкиламина оставлена в закрытой ампуле при комнатной температуре в течение 3 дней. После удаления избытка диалкиламина реакционная смесь подкислена соляной кислотой и неаминные продукты экстрагированы. Водный раствор высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Условия реакции и константы полученных аминокумуленов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество исходных веществ, г		Выход, %	Т. кип., °С./мм	n _D ²⁰	Т. пл. пикрата, °С
хлорид	амин				
I (R=CH ₃), 4	4*	59,5	64/3	1,5430	103 [6]
I (R=CH ₃), 3	3**	52,7	80/2	1,5362	87 [6]
II (R=C ₂ H ₅), 2	3*	58,8	79/2	1,5410	107 [6]

* Диметиламин.

** Диэтиламин.

Взаимодействие диалкилгалогенвинилэтинилкарбинилхлоридов с триметиламино. Смесь 0,03 моля диалкилгалогенвинилэтинилкарбинилхлорида и 10 мл 28%-ного ацетонного раствора триметиламина оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре 2 дня. Образовавшиеся кристаллы выделены, промыты несколько раз сухим эфиром, высушены в эксикаторе.

Константы полученных четвертичных аммониевых солей приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соединения	Выход, %	Молекулярная формула	Т. пл., °С	Анализ, %			
				найдено		вычислено	
				Cl	N	Cl	N
III, R=CH ₃ , X=Cl	93,2	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₂ N	131—132	31,43	6,02	31,98	6,30
III, R=C ₂ H ₅ , X=Cl	90,8	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₂ N	125—126	29,50	5,73	30,08	5,93
III, R=CH ₃ , X=Br	92,6	C ₁₀ H ₁₇ BrCl ₂ N	104—105	12,66 29,30*	5,06	13,32 30,02*	5,25

* % Br.

ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆԻԼԶԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՆՐԱՆՑ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Շ. Հ. ԲԱՐԿՆՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԿՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐԿՈՒԴԱՐՅԱՆ Ե Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Կազմված է ամինների հետ մի շարք վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդների կումուլենազոյացման ընդունակության շարք: Գտնված է, որ վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդների շորրորդ դիրքում էլեկտրոնաակցեպտոր խմբերը (քլոր, բրոմ), ի տարբերություն էլեկտրոնադոնոր մեթիլ խմբի, հեշտացնում են կումուլենազոյացման ունակցիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanjan, *Sch. O. Badanian*, *Angew. Chem.*, **75**, 1034 (1963); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, **15**, 307 (1962); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, **16**, 547 (1963), **17**, 505 (1964).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН Арм. ССР, ХН*, **19**, 864 (1966); С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, *Арм. хим. ж.*, **22**, 476 (1969).
3. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 14 (1968).
4. W. M. Shubert, T. H. Littlecoat, W. A. Lanke, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1929 (1954); P. Montijn, J. H. Van Boon, L. Brandsma, J. F. Arens, *Rec. trav. chim.*, **86**, 115, 129 (1967).
5. А. А. Геворкян, К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 908 (1968).
6. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, *Арм. хим. ж.*, **23**, 31 (1970).

УДК 542.91+547.294

СИНТЕЗ ЭФИРОВ α -АЛКИЛ- γ -АЛКОКСИ- γ -АЦЕТИЛМАСЛЯНЫХ
 КИСЛОТ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Л. А. СААКЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

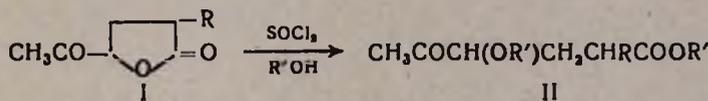
Поступило 3 II 1970

Взаимодействием α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов с хлористым тионилом в присутствии спиртов получен ряд эфиров α -алкил- γ -алкокси- γ -ацетилмасляных кислот, а их гидролизом—соответствующие кислоты. Нагреванием последних с хлористым тионилом и последующей перегонкой синтезированы 3-алкил-5-алкокси-6-метил-3,4-дигидро- α -пироны. Взаимодействием эфиров с эквимольным количеством пятихлористого фосфора получены эфиры алкил-(β -алкокси- γ -хлоркротил)уксусных кислот.

Табл. 4, библиографические ссылки 10.

Известно, что лактоны при действии хлористого тионила и спирта с хорошими выходами образуют эфиры соответствующих непредельных или хлоркарбоновых кислот [1—8]. Во всех этих работах опыты проводились с предварительным длительным нагреванием лактона с большим избытком хлористого тионила, а затем уже со спиртом.

С целью получения эфиров α -алкил- γ -хлор- δ -кетокaproновых кислот мы изучали реакцию α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов [9] с хлористым тионилом. Однако, как показали опыты, указанные лактоны при действии хлористого тионила и спирта дают эфиры α -алкил- γ -алкокси- γ -ацетилмасляных кислот (II).



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}; \quad \text{R}' = \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$

До последнего времени о механизме этой реакции можно было высказать два соображения: а) лактон непосредственно реагирует с хлористым тионилом, образуя хлорангидрид хлоркарбоновой кислоты; б) спирт реагирует с хлористым тионилом, а выделившийся хлористый водород—с лактоном с образованием хлоркарбоновой кислоты.

Варьированием условий реакции (температуры, продолжительности реакции, количества хлористого тионила, проведение реакции в индифферентной среде без участия спирта и т. д.) установлено, что лактон в отсутствие спирта не подвергается изменению при действии хлористого тионила. Показано, что реакция начинается при подаче незначительного количества спирта. Каталитические количества образовавшегося хлор-

сильная группа имеет поглощение в области 1100, 1250 см^{-1} , сложнэфирная карбонильная группа характеризуется поглощением 1732, а кетогруппа — 1715 см^{-1} . В спектрах соединений IV отмечаются характеристические частоты непредельного δ -лактонного цикла для С—О—С-связи в шестичленном цикле 1160—1180, С=О — 1760 и С=C-связи — 1643 см^{-1} . В спектрах соединений V обнаружены частоты, характеризующие С=C-связь: 1630, 890 см^{-1} (поглощение связи С—Сl), и сложнэфирную карбонильную группу (1728 и 1735 см^{-1}).

Экспериментальная часть

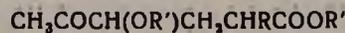
Эфиры α -алкил- γ -алкокси- γ -ацетилмасляных кислот (II). К раствору 0,23 моля α -алкил- γ -ацетилбутиролактона и 41,65 г (0,35 моля) хлористого тионила в 100 мл абсолютного бензола при охлаждении медленно приливают 120 мл абсолютного спирта. Смесь слабо кипятят в течение 1—2 часов, после чего в вакууме 30—40 мм рт. ст. отгоняют растворитель и избыток спирта, а остаток перегоняют при более низком давлении. Дистиллят обрабатывают 5%-ным водным раствором едкого натра и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, высушивают над сернокислым магнием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Этиловый эфир α -пропил- α -карбэтокси- γ -этокси- δ -кетокапроновой кислоты. К раствору 12,3 г (0,045 моля) этилового эфира α -пропил- α -карбэтокси- δ -кетокапроновой кислоты в 200 мл диоксана при перемешивании и охлаждении прибавляют 13 г (0,045 моля) диоксандибромиды. Смесь оставляют при комнатной температуре на 1 час, после чего нагревают на водяной бане до прекращения выделения бромистого водорода (2 часа). Приливают 70 мл абсолютного этилового спирта и продолжают нагревание в течение 5 часов. По охлаждении реакционную смесь сливают на ледяную воду (300 мл) и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают насыщенным раствором соды, водой и высушивают сернокислым магнием. В результате перегонки получают 7,2 г (50,2%) вещества с т. кип. 153—156°/5 мм; n_D^{20} 1,4465; d_4^{20} 1,0652; найдено M_{R_D} 80,70, вычислено 81,05. Найдено %: С 60,50; Н 9,00. $C_{16}H_{26}O_6$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,66.

Этиловый эфир α -пропил- γ -этокси- γ -ацетилмасляной кислоты. Смесь 5,4 г (0,017 моля) этилового эфира α -пропил- α -карбэтокси- γ -этокси- δ -кетокапроновой кислоты, 0,7 г (0,017 моля) едкого натра в 2 мл воды и 15 мл этилового спирта при перемешивании нагревают на водяной бане 4 часа. После обычной обработки и декарбоксилирования получают 2,7 г (65%) вещества с т. кип. 96—99°/1 мм; n_D^{20} 1,4346 (табл. 1).

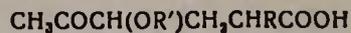
α -Алкил- γ -алкокси- γ -ацетилмасляные кислоты. К раствору 0,13 моля едкого кали в 60 мл этилового спирта при перемешивании и охлаждении приливают раствор 0,1 моля эфира α -алкил- γ -алкокси- γ -

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
						найдено	вычислено		С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	74,0	96—97/2,5	1,4342	0,9952	60,21	60,92	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	62,30	62,30	9,80	9,56
C ₂ H ₇	C ₂ H ₅	85,6	97—98/1	1,4340	0,9728	65,32	65,54	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	63,68	63,93	9,85	9,83
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	86,0	113—114/2	1,4360	0,9676	69,71	70,16	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	64,90	65,12	10,23	10,08
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	92,2	109—111/3	1,4355	0,9667	69,70	70,16	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	64,86	65,12	10,23	10,08
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	80,9	116—118/2	1,4375	0,9585	74,40	74,47	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	65,89	66,18	10,45	10,29
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	40,9	102—104/0,5	1,4410	0,9479	79,64	79,40	C ₁₈ H ₃₀ O ₄	67,00	67,13	10,20	10,40
C ₂ H ₇	C ₄ H ₉	57,5	104—105/0,5	1,4410	0,9362	83,99	84,02	C ₁₇ H ₃₂ O ₄	68,12	68,00	10,48	10,60
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	71,3	132—133/1,5	1,4450	0,9424	88,68	88,63	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	68,90	68,79	10,35	10,82
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	71,5	114—116/0,5	1,4410	0,9370	88,48	83,63	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	68,45	68,79	10,95	10,82
C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	54,3	140—145/1	1,4470	0,9311	98,14	97,87	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	69,70	70,17	11,70	11,11

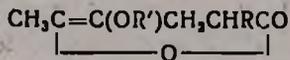
Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %				2,4- Динитрофенилгидразоны		
						найдено	вычислено		С		Н		т. пл., °C	% N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	64,0	132—134/2	1,4460	1,0308	51,26	51,57	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	59,20	59,40	9,10	8,91	—	—	—
C ₂ H ₇	C ₂ H ₅	65,0	140—143/2	1,4480	1,0267	56,32	56,19	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	60,98	61,11	9,22	9,24	162	14,22	14,14
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	70,0	138—140/1,5	1,4470	1,0143	60,58	60,80	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	62,40	62,61	9,70	9,57	164,5—165	13,52	13,66
<i>и.о.</i> C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	65,3	147—149/3	1,4470	1,0098	60,89	60,80	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	62,45	62,61	9,75	9,57	167—167,5	13,90	13,66
<i>и.о.</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	80,0	155—158/4	1,4480	1,0025	65,35	65,42	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	63,68	63,94	10,10	9,84	173,5—174	13,45	13,20
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	67,8	128—130/0,5	1,4475	1,0083	61,00	60,80	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	62,20	62,61	10,00	9,57	—	—	—
C ₂ H ₇	C ₄ H ₉	60,2	140—142/1	1,4500	1,9964	65,73	65,43	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	63,60	63,90	10,10	9,83	—	—	—
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	77,2	143—144/1	1,4504	1,9851	70,44	70,04	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	64,50	65,10	10,17	10,07	—	—	—
<i>и.о.</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	75,8	144—146/1	1,4490	1,9798	70,62	70,04	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	64,40	65,10	10,20	10,07	—	—	—
C ₄ H ₉	<i>и.о.</i> -C ₅ H ₁₁	63,0	150—152/0,5	1,4530	0,9877	74,31	74,78	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	66,30	66,17	10,60	10,20	—	—	—

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм
C_2H_5	C_2H_5	81,52	85—87/1
C_2H_7	C_2H_5	65,65	102—105/3
C_4H_9	C_2H_5	94,30	99—101/0,5
<i>изо</i> - C_4H_9	C_2H_5	73,70	96—99/1
<i>изо</i> - C_5H_{11}	C_2H_5	82,90	105—107/1
C_2H_5	C_4H_9	69,50	91—94/1
C_3H_7	C_4H_9	64,60	98—100/1
C_4H_9	C_4H_9	67,00	106—108/1
<i>изо</i> - C_4H_9	C_4H_9	65,80	104—106/1

Таблица 3



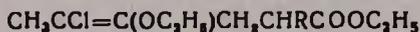
n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Молекулярная формула	Анализ, %			
		найдено	вычислено		С		Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,4612	1,0249	49,28	49,01	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	65,02	65,22	8,96	8,70
1,4530	1,0209	53,42	53,62	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	66,28	66,66	9,31	9,09
1,4654	1,0100	58,07	58,25	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	67,78	67,92	9,58	9,43
1,4625	1,0060	58,00	58,25	C ₁₂ O ₂₀ O ₃	67,70	67,92	9,66	9,43
1,4635	1,9866	63,12	62,86	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	68,90	69,02	10,00	9,73
1,4599	1,9966	58,24	58,25	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	67,66	67,90	9,70	9,43
1,4616	0,9865	62,90	62,86	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	68,60	69,02	9,85	9,73
1,4555	0,9628	67,68	67,48	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	70,50	70,00	10,40	10,00
1,4620	0,9708	67,56	67,48	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	69,60	70,00	10,20	10,00

ацетилмасляной кислоты в 20 мл этилового спирта. Перемешивание при комнатной температуре продолжают 3—5 часов. Затем смесь нагревают на водяной бане 1 час и отгоняют спирт, по охлаждении остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Водный слой обрабатывают разбавленной соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты промывают водой, высушивают сернокислым магнием, отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

3-Алкил-5-алкокси-6-метил-3,4-дигидро-2-пироны. Раствор 0,46 моля α -алкил- γ -алкокси- γ -ацетилмасляной кислоты, 8,33 г (0,07 моля) хлористого тионила в 60 мл абсолютного бензола оставляют 1 час при комнатной температуре, затем нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов, бензол и избыток хлористого тионила отгоняют при уменьшенном давлении (30—40 мм рт. ст.), остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Этиловые эфиры алкил-(β -этокси- γ -хлоркротил)уксусных кислот. К 10,4 г (0,05 моля) пятихлористого фосфора при перемешивании и охлаждении медленно приливают 0,5 моля этилового эфира α -алкил- γ -этокси- γ -ацетилмасляной кислоты. После прибавления эфира сначала при комнатной температуре, а затем при слабом нагревании (40—50°) перемешивают до полного вступления в реакцию пятихлористого фосфора и прекращения выделения хлористого водорода. Под низким давлением (30—40 мм рт. ст.) отгоняют хлорокись фосфора, а остаток сливают на ледяную воду, экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты встряхивают с 2%-ным спиртовым раствором едкого кали, промывают водой, высушивают сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, % Cl	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	52,3	82—85/0,5	1,4530	1,0586	65,79	65,32	C ₁₂ H ₂₁ O ₃ Cl	14,42	14,29
C ₄ H ₉	63,4	103—105/0,5	1,4575	1,0199	73,90	74,55	C ₁₄ H ₂₅ O ₃ Cl	13,15	12,84
изо-C ₄ H ₉	46,6	98—100/0,5	1,4530	1,0123	73,84	74,55	C ₁₄ H ₂₅ O ₃ Cl	13,14	12,84
изо-C ₅ H ₁₁	60,0	112—114/1,5	1,4570	1,0063	79,25	79,17	C ₁₅ H ₂₇ O ₃ Cl	12,35	12,22

α-Ալկիլ-γ-Ալկոքսի-γ-Ածեսիլկարբոնատներ և սթերոններ
 Սինթեզի եղանակը և ֆունկցիոնալ խումբերի փոփոխությունները

Մ. Գ. ՅԱԼԻՆՅԱՆ, Լ. Ա. ՍԱՉԱԿՅԱՆ, Վ. Ս. ԱՐՏՈՒՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Թ. ԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է α-ալկիլ-γ-ացետիլքուտիրալկոտոնների և թիրոնիլի քլորիդի փոխներդրածությունը բենզոլի միջավայրում, սպիրտների ներկայությամբ: Պարզված են ալդոսեպտալի որոշ օրինակափոխություններ և մշակված է α-ալկիլ-γ-ալկոքսի-γ-ացետիլքուտիրալկոտոնների ստացման եղանակ, Վերջիններս փոխարկվել են α-ալկիլ-γ-ալկոքսի-δ-կետոկապրոնաթթուների, 3-ալկիլ-5-ալկոքսի-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-α-պիրոնների և ալկիլ-(β-ալկոքսի-γ-քլորկրոտիլ)քացալաթթուների էսթերների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Cason, D. Phillips, J. Org. Chem. 17, 302 (1952).
2. J. G. Badder, F. G. Zanzon, S. El. Assal, J. Chem. Soc., 1951, 1431.
3. H. E. Baumgarten, D. C. C. Received, J. Org. Chem., 16, 1658 (1951).
4. Ph. Barbier, R. Locguit, Bull. Soc. Chim. [4], 13, 223, 299 (1913).
5. A. A. Plante, M. T. Bogert, J. Org. Chem., 6, 677 (1941).
6. J. Cason, C. E. Adams, Z. Z. Bennet, U. D. Register, J. Am. Chem. Soc., 66, 1764 (1944).
7. W. Reppe, Lieb. Ann., 596, 158 (1955).
8. Գ. Մ. Տափյան, Լ. Ա. Տափյան, Մ. Թ. Դանյան, ЖОрХ, 4, 1014 (1968).
9. Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Թ. Դանյան, Науч. тр. ЕГУ, 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
10. W. J. Close, J. Am. Chem. Soc., 79, 1455 (1957).

СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ
 4,4-ДИКАРБЭТОКСИБУТАНАЛЕЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ. VII

О. А. САРКИСЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1970

Восстановлением 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей изопропилатом алюминия синтезированы этиловые эфиры α -замещенных α -карбэтокси- δ -оксивалериановых кислот, а циклизацией последних — α -замещенные α -карбэтокси- δ -валеролактоны, гидролиз и декарбоксилирование которых привели к получению α -замещенных δ -валеролактонов.

Найдено, что при взаимодействии δ -лактонов с хлористым тиоилом в среде абсолютного спирта получают эфиры соответствующих δ -хлорвалериановых кислот.

Табл. 5, библиограф. ссылок 5.

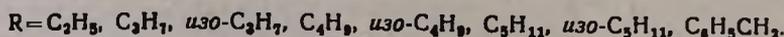
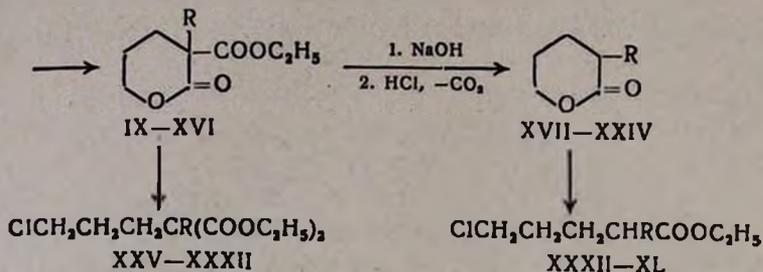
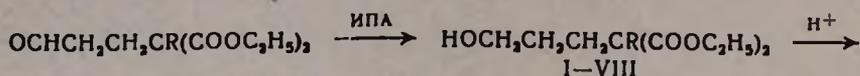
Ранее [1,2,3] нами был описан синтез ряда замещенных δ -капролактонов, исходя из алкил [3-кетобутил] малоновых эфиров и замещенных γ -ацетилмасляных кислот и их эфиров.

Настоящая работа посвящена синтезу α -замещенных δ -валеролактонов и их превращениям. Синтез осуществлен восстановлением 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей изопропилатом алюминия (ИПА) по известной прописи [3]. Исходные бутанали синтезированы конденсацией акролеина с замещенными малоновыми эфирами по реакции Михаэля [4].

Этиловые эфиры α -замещенных α -карбэтокси- δ -оксивалериановых кислот (I—VIII) получались с 80—86% выходами. При перегонке они частично конденсировались с образованием полиэфиров, остающихся в кубе. Деполимеризация осуществлялась перегонкой с каталитическим количеством фосфорной кислоты, что приводило к тем же лактонам с выходом 10—12%. Установлено, что лучшие выходы продуктов восстановления обеспечиваются при 1:0,6—1 мольных соотношениях реагентов, а при меньшем количестве ИПА (меньше 0,6 моля) увеличивается количество конденсированных продуктов.

При перегонке сырого продукта реакции и чистых этиловых эфиров α -алкил- α -карбэтокси- δ -оксивалериановых кислот с каталитическим количеством фосфорной или метафосфорной кислоты получают α -алкил- α -карбэтокси- δ -валеролактоны с выходами 86,6—91,2% (IX—XVI). Гидролиз и декарбоксилирование последних приводят к α -алкил- δ -валеролактонам (XVII—XXIV) с выходами 80,7—90,5%. Кратковременным нагреванием смеси IX—XVI или XVII—XXIV, хлористого

тионила и абсолютного этилового спирта и последующей перегонкой получают 1-хлор-4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутаны (XXV—XXXII) и этиловые эфиры α -алкил- δ -хлорвалериановых кислот (XXXIII—XL) с 82—90,4 и 81,6—90% выходами, соответственно:



Экспериментальная часть

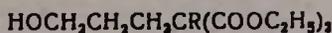
1-Бутил-4,4-дикарбэтоксипутанол-1, Смесь 100 г (0,37 моля) 4-бутил-4,4-дикарбэтоксипутанол-1, 220 мл (0,22 моля) мольного раствора ИПА и 700 мл абсолютного изопропилового спирта нагревают на водяной бане так, чтобы при этом происходила медленная перегонка образующегося ацетона. Через некоторое время, когда проба дистиллята на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином будет отрицательной, отгоняют избыток изопропилового спирта. По охлаждении остаток разлагают рассчитанным количеством 8%-ной серной кислоты. Выделившийся масляный слой отделяют, а водный высаливают и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают разбавленным раствором соды и высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4-бутил-4,4-дикарбэтоксипутанол-1. К остатку в перегонной колбе (15—17 г полиэфира) прибавляют 0,6—0,8 г фосфорной или метафосфорной кислоты и продолжают перегонку в вакууме. В результате деполимеризации получается 9—10 г α -бутил- α -карбэтокси- δ -валеролактона.

Аналогично получают и остальные оксифиры (табл. 1).

α -Замещенные α -карбэтокси- δ -валеролактоны (IX—XVI, табл. 2). В колбе Клайзена под давлением 20—30 мм рт. ст. 10—25 минут слабо нагревают 0,15 моля α -замещенного 4,4-дикарбэтоксипутанол-1 и 1—1,5 г метафосфорной кислоты. Усилив нагревание, перегоняют в вакууме при 3—5 мм. После повторной перегонки в вакууме выделяют α -замещенные α -карбэтокси- δ -валеролактоны с 86,6—91,2% выходами.

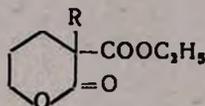
α -Замещенные- δ -валеролактоны (XVII—XXIV, табл. 5). К раствору 0,26 моля едкого натра в 20—25 мл воды при перемешивании

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	82,3	127—129/1	1,4448	1,0461	62,56	62,45	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	58,45	58,53	9,00	8,94
C ₃ H ₇	80,0	134—135/1	1,4480	1,0410	66,85	67,07	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	59,88	60,00	9,19	9,23
изо-C ₃ H ₇	81,2	130—131/1	1,4490	1,0396	67,00	67,07	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	59,90	60,00	9,15	9,23
C ₄ H ₉	80,0	149—152/3	1,4510	1,0290	71,59	71,68	C ₁₄ H ₂₆ O ₅	61,20	61,31	9,55	9,48
изо-C ₄ H ₉	79,9	144—146/2	1,4515	1,0299	71,50	71,68	C ₁₄ H ₂₆ O ₅	61,18	61,31	9,36	9,48
C ₅ H ₁₁	84,5	147—148/1	1,4520	1,0184	76,20	76,30	C ₁₅ H ₂₈ O ₅	62,40	62,50	9,80	9,72
изо-C ₅ H ₁₁	85,7	143—144/1	1,4526	1,0175	76,18	76,30	C ₁₅ H ₂₈ O ₅	62,38	62,50	9,63	9,72
C ₆ H ₅ CH ₂	78,0	191—193/1	1,5070	1,1208	81,78	81,94	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	66,10	66,23	7,60	7,79

Таблица 2

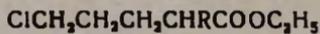


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	88,4	110—111/1	1,4540	1,0968	49,38	49,49	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	59,88	60,00	7,90	8,00
C ₃ H ₇	90,0	117—118/1	1,4550	1,0710	53,96	54,10	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	61,50	61,68	8,25	8,41
изо-C ₃ H ₇	87,8	121—122/1,5	1,4553	1,0758	54,00	54,10	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	61,57	61,68	8,30	8,41
C ₄ H ₉	87,0	120—122/1	1,4560	1,0557	58,70	58,72	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	63,10	63,16	8,50	8,77
изо-C ₄ H ₉	86,6	119—120/2	1,4566	1,0566	58,60	58,72	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	63,05	63,16	8,90	8,77
C ₅ H ₁₁	91,2	126—127/2	1,4570	1,0418	63,26	63,34	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	64,76	64,62	9,15	9,09
изо-C ₅ H ₁₁	89,0	118—120/1	1,4572	1,0449	63,20	63,34	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	64,50	64,62	8,95	9,09
C ₆ H ₅ CH ₂	91,1	166—168/1	1,5117	1,1356	68,84	68,98	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	68,58	68,70	6,79	6,87

прибавляют 0,12 моля α -замещенного α -карбэтокси- δ -валеролактона и нагревают на водяной бане 2—3 часа. Затем разбавляют водой, экстрагируют эфиром и водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившийся маслянистый слой отделяют, раствор экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному продукту, промывают водой и высушивают безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют под уменьшенным давлением (водоструйный насос) и перегоняют в вакууме.

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
C_3H_8	89,2	78—80,2	1,4375	1,0058
C_3H_8	90,0	86—87/2	1,4390	0,9801
<i>изо</i> - C_3H_8	80,7	84—85/2	1,4400	0,9934
C_4H_{10}	82,0	88—89,1	1,4410	0,9754
<i>изо</i> - C_4H_{10}	81,6	84—81/1	1,4415	0,9807
C_5H_{12}	84,3	94—96/1	1,4425	0,9704
<i>изо</i> - C_5H_{12}	85,4	90—91/1	1,4430	0,9709
C_6H_{14}	81,8	132—135/1	1,5042	1,0815

Таблица 3



MR _D		Молекулярная формула	А н а л и з, %					
найде- но	вычислено		С		Н		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
50,19	50,28	C ₉ H ₁₇ O ₂ Cl	56,01	56,13	8,90	8,83	18,35	18,44
54,88	54,90	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ Cl	58,00	58,11	9,04	9,20	17,00	17,19
54,78	54,90	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ Cl	58,05	58,11	9,10	9,20	17,05	17,19
59,60	59,52	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ Cl	59,80	59,86	9,45	9,52	16,00	16,10
59,43	59,52	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ Cl	59,78	59,86	9,40	9,52	15,95	16,10
64,00	64,14	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Cl	61,30	61,40	9,71	9,80	15,00	15,13
64,03	64,14	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Cl	61,28	61,40	9,87	9,80	15,03	15,13
69,70	69,78	C ₁₄ H ₂₉ O ₂ Cl	65,90	66,01	7,35	7,46	13,85	13,94

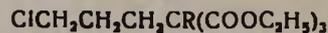
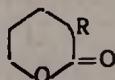


Таблица 4

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %					
					найдено	вычислено		C		H		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	86,7	114—115/1	1,4440	1,0687	65,74	65,79	C ₁₂ H ₂₁ O ₄ Cl	57,38	54,44	7,90	7,86	13,35	13,42
C ₃ H ₇	90,4	121—122/1	1,4450	1,0515	70,49	70,41	C ₁₃ H ₂₃ O ₄ Cl	55,92	56,01	8,18	8,25	12,68	12,74
изо-C ₃ H ₇	87,8	107—109/0,5	1,4466	1,0579	70,28	70,41	C ₁₃ H ₂₃ O ₄ Cl	55,90	56,01	8,15	8,25	12,64	12,74
C ₄ H ₉	84,0	134—135/1	1,4480	1,0416	75,17	75,03	C ₁₄ H ₂₅ O ₄ Cl	57,38	57,43	8,41	8,54	12,39	12,47
изо-C ₄ H ₉	81,9	130—132/1	1,4485	1,0464	74,90	75,03	C ₁₄ H ₂₅ O ₄ Cl	57,30	57,43	8,60	8,54	12,40	12,47
C ₃ H ₁₁	85,7	140—142/1	1,4492	1,0342	79,52	79,64	C ₁₅ H ₂₇ O ₄ Cl	58,60	58,72	8,71	8,80	11,50	11,58
изо-C ₃ H ₁₁	88,4	135—136/1	1,4498	1,0359	79,48	79,64	C ₁₅ H ₂₇ O ₄ Cl	58,64	58,72	8,90	8,80	11,45	11,58
C ₆ H ₅ CH ₂	78,9	180—182/1	1,5110	1,1485	85,16	85,28	C ₁₇ H ₂₃ O ₄ Cl	62,33	62,48	7,12	7,04	10,79	10,87



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₅	90,0	78—80/1	1,4548	1,0252	33,86	33,98	C ₇ H ₁₂ O ₂	65,50	65,62	9,25	9,37
C ₃ H ₇	90,5	87—88/1	1,4555	0,9965	38,70	38,60	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,48	67,60	9,69	9,85
изо-C ₃ H ₇	82,1	83—84/1	1,4560	1,0026	38,50	38,60	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,51	67,60	9,73	9,85
C ₄ H ₉	85,0	103—104/2	1,4560	0,9820	43,18	43,21	C ₉ H ₁₆ O ₂	69,18	69,23	10,14	10,25
изо-C ₄ H ₉	80,7	90—91/1	1,4567	1,0026	43,15	43,21	C ₉ H ₁₆ O ₂	69,15	69,23	10,10	10,25
C ₅ H ₁₁	86,8	110—111/2	1,4565	0,9734	47,72	47,83	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,46	70,58	10,47	10,58
изо-C ₅ H ₁₁	88,2	96—98/1	1,4570	0,9710	47,68	47,83	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,65	70,58	10,69	10,58
C ₆ H ₉ CH ₃ *	83,8	144—146/1	1,5300	1,0966	53,52	53,47	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	75,65	75,78	7,34	7,42

Т. кип. 156—160°/2; n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,0980 [5].

1-Хлор-4-замещенные-4,4-дикарбэтоксипутаны (XXV—XXXII, табл. 4). При охлаждении к смеси 0,1 моля α -замещенного α -карбэтокси- δ -валеролактона и 0,3 моля хлористого тионила медленно прибавляют 50 мл абсолютного этилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане 20—30 минут, затем отгоняют спирт и избыток хлористого тионила под уменьшенным давлением (30—40 мм рт. ст.), а остаток дважды перегоняют в вакууме.

Аналогично из α -замещенных δ -валеролактонов получают этиловые эфиры α -замещенных δ -хлорвалериановых кислот (XXXIII—XL, табл. 3).

Ճ- ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ 4-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱՄ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕԲՍԻԲՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄՈՎ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐՎՈՒՄՆԵՐԸ: VII.

Օ. Հ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

4-Տեղակաված 4,4-դիկարբէթօքսիբուտանալներն ալլոմիխիումի իզոպրոպիլատով վերականգնելով սինթեզել ենք α -տեղակաված α -կարբէթօքսի- δ -օքսիվալերիանաթթվի էթիլէսթերներ, որոնց ցիկլիզացիայով ստացվել են α -տեղակաված α -կարբէթօքսի- δ -վալերալակտոններ: Վերջիններիս հիդրոլիզը և դիկարբօքսիլումը հանգեցնում է α -տեղակաված- δ -վալերալակտոնների: Հաստատված է, որ էթանոլի միջավայրում δ -լակտոնների և թիոնիլի քլորիդի փոխներգործութան հետևանքով ստացվում են համապատասխան δ -քլորվալերիանաթթուների էթիլէսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, Э. А. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 898 (1967).
2. О. А. Саркисян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 22, 791 (1969).
3. О. А. Саркисян, А. Н. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1948 (1969).
4. О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 130 (1971).
5. В. М. Дашунин, Р. В. Маева, В. И. Белов, ЖОХ, 32, 422 (1962).

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

XXXV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ
n-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛИДЕНМАЛОНАТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ
 СУКЦИНИМИДОВ

С. А. АВЕТИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

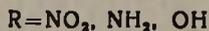
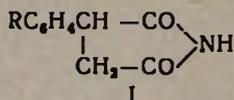
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 III 1970

В связи с изменением *n*-заместителя изучаема реакция присоединения цианистого водорода к двойной связи *n*-замещенных бензилиденмалонатов. Для идентификации полученных продуктов и сравнительной оценки их противосудорожной активности осуществлен синтез α -(*n*-алкоксифенил)сукцинамовых кислот, *n*-нитро-, amino- и оксифенилсукцинимидов.

Табл. 1, библиограф. ссылок. 10.

Продолжая работы по синтезу и изучению противосудорожной активности замещенных сукцинимидов [1,2,3], для сравнительной оценки были получены *n*-нитро-, amino- и оксифенилсукцинимиды строения I.

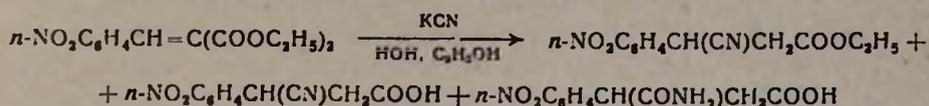


С целью получения чистых α -замещенных сукцинамовых кислот для идентификации изучена реакция присоединения цианистого водорода к двойной связи *n*-алкокси- и нитробензилиденмалонатов методом Аллена и Джонсона, разработанным для α -фенилсукцинамовой кислоты [4]. По литературным данным, этот метод использовался также для получения этиловых эфиров β -(галоксифенил)- β -цианпропионовой [5] и β -*m*-метоксифенил- β -цианпропионовой [6] кислот с достаточно хорошими выходами.

При присоединении цианистого водорода к *n*-алкоксибензилиденмалонатам было установлено, что в случае *n*-метокси-, этокси- и пропоксипроизводных реакция протекает достаточно гладко с образованием этиловых эфиров β -циан- β -*n*-алкоксифенилпропионовых кислот. Как в случае удлинения алкильного радикала, так и в случае *n*-нитробензилиденмалоната выходы этиловых эфиров β -циан- β -*n*-алкокси- и нитрофенилпропионовых кислот сильно снижаются. Побочными продуктами являются β -циан- β -*n*-алкоксипропионовая, α -(*n*-алкоксифенил)сукцинамовая и *n*-алкоксифенилянтарная кислоты. Попытки освобождения цианоэфиров от сопутствующих кислот не дали положительных результатов.

Хроматографические исследования эфиров, перегнанных в вакууме, показали наличие побочных продуктов*.

В случае *n*-нитробензилиденмалоната были выделены и охарактеризованы три продукта: этиловый эфир β-циан-β-*n*-нитрофенилпропионовой кислоты, β-циан-β-*n*-нитрофенилпропионовая и α-(*n*-нитрофенил)сукцинамовая кислоты:



Этиловый эфир β-циан-β-*n*-нитрофенилпропионовой кислоты представляет собой тяжелую маслообразную жидкость, с трудом и низкими выходами подвергающуюся гидролизу концентрированной соляной кислотой с образованием *n*-нитрофенилянтарной кислоты. Она идентифицирована сравнением с кислотой, полученной нитрованием фенилянтарной кислоты [7]. По сравнению с *n*-производными продукт присоединения цианистого водорода к *m*-нитросоединению легко гидролизуеться с образованием *m*-нитрофенилянтарной кислоты.

Восстановление *n*-нитрофенилянтарной кислоты проводилось тремя способами: оловом и соляной кислотой, никелем Ренея с гидразингидратом и сульфидом аммония (выходы соответственно: 50, 35, 8 и 65%). Низкий выход *n*-аминофенилянтарной кислоты во втором случае объясняется образованием гидразиниевой соли. Это подтверждается лучшими результатами (70%) восстановления диметилового эфира *n*-нитрофенилянтарной кислоты.

n-Оксифенилянтарная кислота получена из *n*-аминофенилянтарной кислоты [8], а ее имид—циклизацией соответствующей сукцинамовой кислоты [9]. Циклизация *n*-нитрофенилсукцинамовой кислоты проводилась в присутствии уксусного ангидрида, так как нагревание при высоких температурах приводило к осмолению. Исходным продуктом для получения *n*-аминофенилсукцинимиды явилась диаммониевая соль *n*-аминофенилянтарной кислоты**.

Экспериментальная часть

Хроматографические исследования проводились по ранее описанному методу [3]. Смешанные пробы двух веществ, полученных различными способами, проявляются в одной точке.

Присоединение цианистого водорода к двойной связи. а) *Диэтиловых эфиров n*-алкоксбензилиденмалоновых кислот. Смесь 0,2 моля *n*-алкоксбензилиденмалоната в 500 мл абсолютного спирта и 0,202 моля цианистого калия (или натрия) в 50 мл воды нагревалась в течение 18 часов при 65—75°. После фильтрации отгонялся юпирт при пониженном

* Поскольку данные анализов неудовлетворительны, они не приведены в таблице.

** Элементарный анализ полученных соединений проведен Тонаканян и Какосян.

давлении, добавлялось 100 мл воды, экстрагировалось эфиром и высушивалось сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме (табл.).

б) *Диэтилового эфира *n*-нитробензилиденмалоновой кислоты*. Смесь 11,1 г (0,04 моля) диэтилового эфира *n*-нитробензилиденмалоновой кислоты [10] в 100 мл абсолютного этилового спирта и 2,86 г (0,044 моля) цианистого калия в 6 мл воды нагревалась в течение 18 часов при 65—75°. Смесь отфильтровывалась, остаток на фильтре растворялся в воде и подкислялся соляной кислотой. Получалось 2,1 г *n*-нитрофенилсукциновой кислоты с т. пл. 180°. Хроматография: а) $R_f = 0,25$. Найдено %: С 51,2; Н 4,47; N 10,53. $C_{10}H_{10}N_2O_6$. Вычислено %: С 50,5; Н 4,10; N 11,76.

Из фильтрата отгонялся спирт и после добавления 50 мл воды экстрагировалось эфиром. Водный слой подкислялся соляной кислотой. При этом выпадало 1,5 г красных кристаллов β -циан- β -*n*-нитрофенилпропионовой кислоты с т. пл. 122°. Хроматография: а) $R_f = 0,45$. Найдено %: С 55,72; Н 3,66; N 11,70. $C_{10}H_8N_2O_4$. Вычислено %: С 54,54; Н 3,60; N 12,72.

Эфирный слой высушивался сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира—темно-красное маслянистое вещество—кипятился в течение 18 часов с 20 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившаяся *n*-нитрофенилянтарная кислота плавится при 195°. После перекристаллизации из воды т. пл. 210°; выход 4,5 г (50%). $R_f = 0,11$. Найдено %: С 50,72; Н 4,03; N 5,30. $C_{10}H_8NO_6$. Вычислено %: С 50,20; Н 3,76; N 5,85.

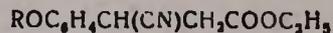
β -(*n*-Алкоксифенил)- β -цианпропионовые кислоты [11]. Смесь 0,95 г (0,04 г-ат) натрия в 20 мл абсолютного метанола, 0,8 г (0,04 моля) воды и 0,04 моля этилового эфира β -*n*-алкоксифенил- β -цианпропионовой кислоты оставлялась в течение 24 часов при комнатной температуре. Образовавшаяся натриевая соль отфильтровывалась, промывалась абсолютным спиртом, растворялась в воде и подкислялась разбавленной серной кислотой. Выпавшее маслообразное вещество при растирании закристаллизовывалось. Перекристаллизация осуществлялась из смеси бензол—петролейный эфир (табл.).

n-Нитрофенилянтарная кислота получалась нитрованием фенилянтарной кислоты азотной кислотой, по известному методу. Выход 65%; т. пл. 210°; $R_f = 0,11$. Лит. данные, т. пл. 205° [7].

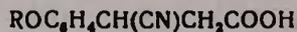
n-Аминофенилянтарная кислота. А. При восстановлении 4,8 г (0,02 моля) *n*-нитрофенилянтарной кислоты, 5 г порошкообразного олова и 15 мл соляной кислоты получалось 2 г (50%) *n*-аминофенилянтарной кислоты с т. пл. 224°.

Б. Смесь 4,8 г (0,02 моля) нитрофенилянтарной кислоты, 1,6 г (0,06 моля) гидразингидрата, 50 мл этанола и 1 г никеля Ренея нагревалась при 65—75° в течение 6 часов, затем отфильтровывалась. Из фильтрата выпадало 1,7 г вещества с т. пл. 192°—гидразиниевая соль *n*-нитрофенилянтарной кислоты. При удалении спирта получалось 1,5 г (35,8%) *n*-аминофенилянтарной кислоты с т. пл. 220°. Хроматография: силикагель марки ШСК, подвижная фаза—бутанол: уксусная кислота:

Таблица



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	А н л и з, %						R _f				Al ₂ O ₃ подвижн. фаза бензол
			С		Н		N		с и л и к а г е л ь				
			вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	ROC ₆ H ₄ CH—COOH CH ₂ —COOH	ROC ₆ H ₄ CHCOOH CH ₂ CONH ₂	ROC ₆ H ₄ CH—CN CH ₂ COOH	ROC ₆ H ₄ CH—CN CH ₂ COOC ₂ H ₅	
CH ₃	70,0	178—182/1	66,8	67,16	6,48	6,56	6,0	6,04	—	—	—	0,90	0,50
C ₂ H ₅	84,6	196—200/2	68,0	68,20	6,80	6,60	5,60	5,22	—	—	—	0,91	0,48
C ₃ H ₇	76,0	192—198/1	68,9	68,60	7,21	6,81	5,30	5,25	—	—	—	0,91	0,42
C ₄ H ₉	61,0	191—193/1	—	—	—	—	—	—	0,14	0,27	0,40	0,94	0,36
C ₅ H ₁₁	42,0	185—190/2	—	—	—	—	—	—	—	0,24	0,38	0,90	0,35
C ₆ H ₁₃	46,0	191—193/0	—	—	—	—	—	—	—	0,20	—	0,90	0,34
C ₈ H ₁₇	34,0	210—220/1	—	—	—	—	—	—	0,15	0,14	0,36	0,80	0,32



CH ₃	70,0	90	64,4	65,71	5,36	6,61	6,82	6,55	—	—	0,42	—	—
C ₂ H ₅	85,0	96	65,75	65,71	5,97	6,67	6,38	5,92	—	—	0,44	—	—
C ₃ H ₇	70,0	106	66,93	66,87	6,48	7,06	6,0	6,97	—	—	0,45	—	—

а) Подвижная фаза—бутанол : аммиак (35 : 15); проявитель—бромкрезол пурпур.

вода (40:10:10), проявитель—бромфеноловый синий; для *p*-нитрофенилянтранной кислоты $R_f=0,91$, для *p*-аминофенилянтранной кислоты $R_f=0,68$.

В. К 73 мл 6 н раствора аммиака ($d=0,95$) постепенно добавлялось 25 г (0,08 моля) *p*-нитрофенилянтранной кислоты. Смесь при 5° насыщалась сероводородом. Выпавшая сера отфильтровывалась, фильтрат подкислялся уксусной кислотой. Получалось 14,2 г (65,4%) *p*-аминофенилянтранной кислоты, т. пл. 224°, лит. данные, 224° [8].

Диметиловый эфир p-нитрофенилянтранной кислоты. Смесь 24 г (0,1 моля) *p*-нитрофенилянтранной кислоты, 10,08 г (0,315 моля) абсолютного метилового спирта, 37 мл абсолютного бензола и 6,65 г концентрированной серной кислоты кипятилась 5 часов. Содержимое колбы выливалось в 100 мл воды, экстрагировалось эфиром, высушивалось сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток закристаллизовывался. Перекристаллизацией из 75%-ного этилового спирта получалось 17,1 г (64%) вещества с т. пл. 89°. Хроматография: окись алюминия II активности, подвижная фаза ацетон:эфир (1:1). $R_f=0,85$. Найдено %: С 53,90; Н 5,2; N 5,67. $C_{12}H_{13}NO_6$. Вычислено %: С 53,93; Н 4,86; N 5,24.

Диметиловый эфир p-аминофенилянтранной кислоты. А. Смесь 1,5 г (0,005 моля) диметилового эфира *p*-нитрофенилянтранной кислоты, 40 мл этанола, 2 мл гидразингидрата и 1,8 г (0,03 моля) никеля Ренея нагревалась 4 часа при 65°. Горячая смесь отфильтровывалась. При охлаждении выпадало 0,4 г вещества с т. пл. 155°, представляющего собой гидразиниевую соль *p*-аминофенилянтранной кислоты. После фильтрации и отгонки спирта получалось 0,9 г (70%) диметилового эфира *p*-аминофенилянтранной кислоты с т. пл. 98°. Хроматография: окись алюминия активности II, подвижная фаза—ацетон:эфир (1:1), проявитель—йод, $R_f=0,71$. При взаимодействии полученного вещества с эфирным раствором хлористого водорода получается гидрохлорид с т. пл. 170°. Найдено %: Cl 12,58. $C_{12}H_{16}NO_4Cl$. Вычислено %: Cl 12,96.

Б. Смесь 1,15 г (0,05 моля) *p*-аминофенилянтранной кислоты и 4 г метанола, содержащего 1 г сухого хлористого водорода, кипятилась 2 часа. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывались, растворялись в воде, раствор подвергался нейтрализации разбавленным раствором углекислого натрия. Получался 1 г (77%) диметилового эфира *p*-аминофенилянтранной кислоты с т. пл. 98°; $R_f=0,71$. Найдено %: С 60,93; Н 7,03; N 6,0. $C_{12}H_{15}NO_4$. Вычислено %: С 60,75; Н 6,32; N 5,90.

p-Оксифенилянтранная кислота получена по методу Робертсона [12] (диазотирование *p*-аминофенилянтранной кислоты) с 73% выходом с т. пл. =164° (из 75%-ного этилового спирта). Хроматография: силикагель марки ШСК, подвижная фаза—фенол:ксилол: 85%-ная муравьиная кислота (3:7:1), проявитель—бромфеноловый синий, $R_f=0,06$.

Ангидрид p-оксифенилянтранной кислоты. Из 4,2 г (0,02 моля) *p*-оксифенилянтранной кислоты и 5,1 г (0,05 моля) уксусного ангидрида по

ранее описанному способу [2] получалось 3,3 г (87%) вещества с т. пл. 137°.

n-Оксибензилсукцинамовая кислота. Из 3 г ангидрида *n*-оксибензилантарной кислоты получалось 2,4 г (75%) *n*-оксибензилсукцинамовой кислоты с т. пл. 110°, $R_f = 0,105$.

n-Оксибензилсукцинимид. 1 г (0,005 моля) *n*-оксибензилсукцинамовой кислоты нагревался при 200—210° в течение 30 минут. После перекристаллизации из 60%-ного этилового спирта т. пл. 205°; выход 0,7 г (77%), $R_f = 0,45$, по лит. данным, т. пл. 204—5° [9].

n-Нитробензилсукцинамовая кислота. Смесь 8,5 г (0,04 моля) *n*-нитробензилантарной кислоты и 40 мл уксусного ангидрида нагревалась в течение 6 часов. После отгонки уксусной кислоты и уксусного ангидрида при уменьшенном давлении остаток растворялся в этилацетате, добавлялся эфирный аммиак до щелочной реакции. Выпавшие кристаллы аммониевой соли *n*-нитробензилсукцинамовой кислоты отфильтровывались и растворялись в воде, очищались с активированным углем. После подкисления соляной кислотой получалось 5,5 г (57%) вещества с т. пл. 185°, $R_f = 0,12$. Найдено %: С 50,31; Н 4,06; N 11,88. $C_{10}H_{10}N_2O_5$. Вычислено %: С 50,42; Н 4,20; N 11,76.

n-Нитробензилсукцинимид. Смесь 2 г (0,004 моля) *n*-нитробензилсукцинамовой кислоты и 40 мл уксусного ангидрида нагревалась на кипящей водяной бане 6 часов. После отгонки уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида оставалась темная масса, которая при стоянии в виде раствора в метаноле выкристаллизовывалась. Получались желтые кристаллы с т. пл. 133°; выход 0,5 г (35%), $R_f = 0,35$. Найдено %: С 54,85; Н 4,08; N 12,42. $C_{10}H_8N_2O_4$. Вычислено %: С 54,54; Н 3,63; N 12,72.

n-Аминобензилсукцинимид. Смесь 5 г (0,025 моля) *n*-аминобензилантарной кислоты и 30 мл уксусного ангидрида нагревалась на кипящей водяной бане 2 часа. Уксусную кислоту и уксусный ангидрид отгоняли при уменьшенном давлении. Остаток закристаллизовывался, т. пл. 155°. После растворения в эфире добавлялся эфирный аммиак до щелочной реакции, эфир отгонялся, а остаток подвергался нагреванию при 200° в течение 1 часа. После охлаждения реакционная смесь растворялась в эфире и подкислялась эфирным раствором хлористого водорода. Образовавшиеся 3,5 г гидрохлорида отфильтровывались, т. пл. 115°. Найдено %: Cl 12,33. $C_{10}H_{11}NO_2Cl$. Вычислено %: Cl 11,96.

К 1,5 г гидрохлорида *n*-аминобензилсукцинимиды в ацетоне прибавлялся аммиак в эфирном растворе. После фильтрации и отгонки растворителей густой маслообразный остаток затвердевал. После переосаждения из смеси эфира и ацетона т. пл. 195°. Выход 1,1 г (51%). $R_f = 0,38$. Найдено %: С 63,35; Н 5,41; N 14,29. $C_{10}H_{10}NO_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 5,26; N 14,73.

ԵՐԿՂԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXXV. ՑԻԱՆՋՐԱՍԵՒ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԿՊՆԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲԵՆԶԻԼԻԿԵՆՄԱԼՈՆԱՏՆԵՐԻ ԿՐԿԱԿԻ ԿԱԳԻՆ ԵՎ ՍՈՒԿՑԻՆԵՄԻՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ե Զ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակացնցումային ակտիվությունն որոշելու նպատակով սինթեզված են պ-նիտրո-, -ամինա- և օքսիֆենիլսուկցինիմիդներ համապատասխան սուկցինամաթթուների ցիկլիզացիայով: Վերջիններս ստացվել են համապատասխան սաթաթթուների անհիդրիդների և ամոնիակի փոխազդման հետևանքով: Մաքուր α-սուկցինամաթթուների ստացման և նույնականացման համար ուսումնասիրված է ցիանդրածնական թթվի միացման ռեակցիան պ-տեղակալված բենզիլիդենմալոնաթթուների էսթերների կրկնակի կապին կախված պ-տեղակալիչի փոփոխությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Н. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 722 (1966).
2. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 23, 354 (1970).
3. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 137 (1971).
4. C. F. H. Allen, H. B. Johnson, „Organic Syntheses“, col. vol. IV, p. 804 (1963).
5. J. Lange, T. Urbanski. J. Venulet, Roczn. Chem., 36, 1631 (1962).
6. H. O. House, I. K. Larson, H. C. Muller, J. Org. Chem. 33, 961 (1968).
7. F. Fichter, O. Walter, Ber., 42, 4312 (1909).
8. K. P. Dave, K. S. Nargund, J. Univ. Bombay, 7, pt 3, 196—202 (1938); [C. A., 33, 3779⁵ (1939)].
9. C. A. Miller, L. M. Long, J. Am. Chem. Soc., 75, 6256 (1953).
10. J. Ogata, M. Tsuchida, J. Am. Chem. Soc., 81, 2092 (1953).
11. S. Wideqvist, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., B26A № 16, 9pp (1948).
12. Г. Р. Робертсон, Сжн. орг. преп., ИЛ, Москва, 1949, т. 1, стр. 36.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИЛИДА АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С
 АРСМАТИЧЕСКИМИ ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, К. А. АКОПЯН и В. Г. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 1 1970

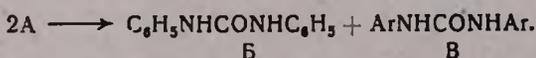
Анилид ацетоуксусной кислоты с ароматическими первичными аминами при 160° дает ацетон и N-фенил-N'-арилкарбамиды, а при продолжительном нагревании до 180°—N,N'-дифенил- и N,N'-диарилкарбамиды. Предлагается механизм реакции симметризации смешанных двузамещенных карбамидов через обратимый процесс термического разложения смешанных карбамидов на возможные ароматические амины и арилизоцианаты.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

В предыдущей работе [1] описаны результаты взаимодействия первичных ароматических аминов с эфирами α-замещенных ацетоуксусных кислот.

Как уже сообщалось, при нагревании до 160° происходит кетонное расщепление эфиров с образованием N,N'-диарилкарбамидов. По предложенной нами схеме реакция идет через стадию образования N-ариламида (анилида) ацетоуксусной кислоты. Это обосновывается тем, что при действии анилина на готовый анилид ацетоуксусной кислоты при той же температуре также образуются N,N'-дифенилкарбамид и ацетон.

Представлялось интересным, используя это обстоятельство, получить также и смешанные диарилкарбамиды, вводя соответствующие анилиды в реакцию с другими ароматическими аминами. Мы ввели анилид ацетоуксусной кислоты в реакцию с различными ариламинами. В результате были получены смешанные N,N'-диарилкарбамиды. Так, например, при нагревании анилида ацетоуксусной кислоты с *n*-толуидином до 160° получается N-фенил-N(*n*-толил)карбамид, с *o*-толуидином—N-фенил-N'-(*o*-толил)карбамид, с α- и β-нафтиламинами и *o*-анизидином соответствующие смешанные N,N'-диарилкарбамиды. При повышении температуры реакционной смеси до 180° было обнаружено образование симметричных N,N'-диарилкарбамидов, например, N,N'-дифенил- и N,N'-ди(*n*-толил)карбамида в первой из упомянутых реакций и N,N'-дифенил-, N,N'-ди(α-нафтил)- и N,N'-ди(β-нафтил)карбамидов при взаимодействии анилида с α и β-нафтиламинами. Таким образом, в этом процессе происходит обмен арильных радикалов и симметризация молекул двузамещенных карбамидов:



Б

В

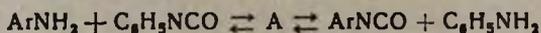
С увеличением продолжительности нагревания на 2—3 часа после полного выделения ацетона выход симметричных N,N' -диарилкарбамидов повысился до 70—80%. В условиях этой реакции в основном образуется смесь трех диарилкарбамидов. Разделение их осуществляется при помощи экстрактора Соколетта, работающего по принципу перфоратора. В качестве растворителя был использован диэтиловый эфир, в котором растворяется только N,N' -дифенилкарбамид, а остальные, за исключением N -фенил- N' -(*o*-анизил)карбамида, который тоже уходит с эфиром, не растворяются и остаются в гильзе перфоратора. Из остатка в гильзе перекристаллизацией выделены (в основном из спирта) отдельные N,N' -фениларил- и N,N' -диарилкарбамиды. Только в случае α -нафтиламина разделение осуществлялось перекристаллизацией из уксусной кислоты, а β -нафтиламина—из изоамилового спирта.

Интересно было выяснить механизм такого превращения смешанных N,N' -фениларилкарбамидов в несмешанные N,N' -диарилкарбамиды.

В ряде работ Девиса с сотрудниками [2,3], посвященных взаимодействию аминов с мочевиной и ее производными, отмечается, что при нагревании карбамида происходит внутримолекулярная перегруппировка, приводящая к образованию циановокислого аммония, и в качестве промежуточных продуктов образуются изоциановая кислота и аммиак. Подобные превращения наблюдал еще Вернер [4], получивший аммиак и изоциановую кислоту при нагревании сухой мочевины. При нагревании мочевины с анилином до 160° она подвергается термической диссоциации до аммиака и изоциановой кислоты. Последняя, взаимодействуя с анилином, образует фенилмочевину, перегруппировывающуюся при 160° с выделением аммиака и фенилизотиоцианата, который вместе с анилином образует дифенилкарбамид.

Кутепов и Поташник [5], изучая взаимодействие симметричного гексахлордифенилкарбамида с анилином, также получили подобные результаты: несимметричный 2,4,6-трихлордифенил- и N,N' -дифенилкарбамид. Эти авторы предложили способ получения труднодоступных ариламинов путем гидролиза продуктов нитрования или хлорирования диарилкарбамидов.

Согласно литературным данным и результатам наших опытов, ангидрид ацетоуксусной кислоты при нагревании образует фенилизотиоцианат, который, взаимодействуя с ариламинами, образует смешанные N -фенил- N' -арилкарбамиды. При нагревании смешанный карбамид может образовывать указанные амины и арилизотиоцианаты. В дальнейшем образовавшиеся арилизотиоцианаты взаимодействуют с ариламинами. Эта реакция, по-видимому, протекает быстрее, чем термическое расщепление, и поэтому в окончательном продукте мы не находим соответствующих ариламинов



Следовательно, снова могут взаимодействовать продукты того и другого типа расщепления



Большие выходы симметричных дифенил- и диарилкарбамидов, по-видимому, надо объяснить их термической устойчивостью и высоким энтропийным фактором по сравнению со смешанными фениларилкарбамидами.

Таблица

Ar	Выход, г/о			Т. пл. °С, найдено/литературные данные			А н а л и з, % N					
	А	Б	В	А	Б	В	А		Б		В	
							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	5,65/25	15,9/75	18,00/75	220/221	237/238	262/262	12,17	12,38	13,04	13,19	11,47	11,65
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	4,06/18	17,4/82	19,44/81	193/196	237/238	255/256	12,46	12,38	13,12	13,19	11,79	11,65
<i>a</i> -C ₁₀ H ₇	3,93/15	17,8/84	25,89/83	221/223	237/238	294/296]	10,82	10,68	12,98	13,19	9,03	8,97
β -C ₁₀ H ₇	6,81/26	15,68/74	23,08/74	220/221	237/238	307/310	10,84	10,68	13,21	13,19	9,13	8,97
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	4,74/21	18,23/86	20,72/78	142/144	237/238	182/182	11,67	11,56	12,87	13,19	10,39	10,28

Экспериментальная часть

Взаимодействие анилида ацетоуксусной кислоты с первичными ароматическими аминами. В колбе, соединенной с обратным холодильником через водоотделитель, смесь 35,4 г (0,2 моля) анилида ацетоуксусной кислоты и 0,2 моля первичного ароматического амина нагревается на металлической бане при 180° до прекращения выделения ацетона (2—3 часа), после чего нагревание продолжается еще 2 часа. Выделившаяся после остывания кристаллическая масса переносится в гильзу аппарата Соклетта и экстрагируется этиловым эфиром; N,N'-дифенилкарбамид (Б) переходит в экстракт. Остаток в экстракционной гильзе— смесь смешанного N-фенил-N'-арилкарбамида (А) и несмешанного диарилкарбамида (В), разделяется перекристаллизацией из этилового спирта, причем смешанный фениларилкарбамид, как правило, в спирте растворяется лучше, чем диарилкарбамид.

Выход дифенилкарбамида, полученного удалением эфира из экстракта, составляет 70—80%. Примерно с такими же выходами получают и другие диарилкарбамиды (см. табл.). Выходы смешанных карбамидов составляют ~20%.

Полученные диарилкарбамиды идентифицированы определением т. пл. и данными элементарных анализов (табл.).

ԱՅՆՏՈՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ԱՆԻԼԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆ ԱՌԱՋԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԶԵՑ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ և Վ. Զ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հոդվածում նկարագրել ենք արոմատիկ ամինների փոխներգործությունն ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի հետ՝ դիարիլկարբամիդների ստացումով: Մեր առաջարկած սխեմայով ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ անիլիդի, իսկ վերջինից էլ՝ արիլիզոցիանատի ստացման ճանապարհով:

Ցանկանալով ստանալ խառը դիարիլկարբամիդներ, մենք ացետոքացախաթթվի պարզ անիլիդը մտքընցինք ռեակցիայի մեջ տարբեր արոմատիկ ամինների հետ: Ստացվեցին համապատասխան խառը N-ֆենիլ-N'-արիլկարբամիդներ: Ռեակցիան արագ ավարտելու նպատակով խառնուրդի ջերմաստիճանը մինչև 180° բարձրացնելիս նկատվեց նաև ոչ խառը N,N'-դիֆենիլկարբամիդի և դիարիլկարբամիդների գոյացում, տաքացման տևողությունը երկարացնելիս ոչ խառը սիմետրիկ երկտեղակալված կարբամիդների ելքը խիստ մեծացավ՝ մինչև 70—80%:

Սիմետրիկացման այս պրոցեսը բացատրում ենք խառը ֆենիլարիլկարբամիդների ջերմային ճեղքման դարձելի պրոցեսով, որի ժամանակ առաջանում են հնարավոր բոլոր արիլամինները, ինչպես և հնարավոր արիլիզոցիանատներ, որոնք և իրար հետ փոխազդում են արդեն այն կարգով, որ առա-

շանում են ոչ խառը սիմետրիկ դիֆենիլ-և դիարիլկարբամիդներ: Վերջիններիս
 ելքերի բարձր լինելը գուցե բացատրվի սիմետրիկ միացությունների համեմա-
 տական կայունությամբ, նրանց առաջացման էներգետիկ ձեռնատու վիճակով,
 էներոպիայի բարձր արժեքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Г. А. Геворкян, В. А. Григорян, В. Г. Дургарян, Уч. зап. ЕГУ, 3, (109), 127 (1968).
2. T. L. Davis, K. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 45, 1816 (1923); 51, 1790, 1801 (1929).
3. T. L. Davis, R. C. Elderfield, J. Am. Chem. Soc., 55, 731 (1933).
4. E. A. Werner, J. Chem. Soc., 103, 1010 (1913).
5. Д. Ф. Кутепов, А. А. Поташник, ЖОХ, 30, 2489 (1960).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

4,6-бис-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНИЛ-2-МЕРКАПТО-УКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. О. ЧАКРЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван).

Поступило 22 IV 1970

Синтезированы и охарактеризованы 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты. Синтез указанных кислот осуществлен действием смеси хлоруксусной кислоты и едкого натра на хлористые S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиуронии и омылением соответствующих этиловых эфиров синтезированных взаимодействием этилтиогликолята с 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазином или 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазином и последующим аминированием полученных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусноэтиловых эфиров.

Табл. 6, библиографические ссылки 7.

Замена атома хлора в 2-хлор-4-,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазилах, являющихся наиболее активными из числа изученных к настоящему времени производных симм-триазина, другими функциями приводит к получению гербицидов с иными избирательными свойствами.

Определенный интерес представляют соединения, содержащие метилмеркаптогруппу (симетрин, прометрин). Например, прометрин (2-метилтио-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин), проявляя узкую избирательную активность, поглощается листьями и корнями растений с большой скоростью и поэтому оказывает лишь кратковременное фитотоксическое действие при введении в почву, чем отличается от большинства других гербицидных производных симм-триазина [1].

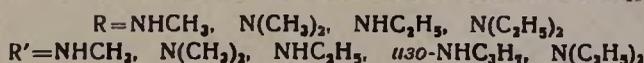
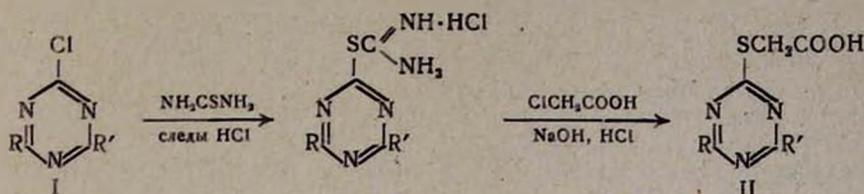
Известны также многочисленные производные уксусной кислоты (2,4-Д, гетероауксин), являющиеся гербицидами или стимуляторами роста и развития растений [2].

Исходя из этих данных и в развитие исследований, проведенных по синтезу водорастворимых пестицидных препаратов [3,4], нами синтезированы 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты [5]. Для получения указанных кислот 2-хлор-4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины превращены в соответствующие тиурониевые соли [6]; при этом нами было установлено каталитическое действие соляной кислоты на реакцию их образования [7]; каталитические количества соляной кислоты резко ускоряют образование аддуктов, а в некоторых случаях последние могут быть получены только в присутствии следов соляной кислоты.

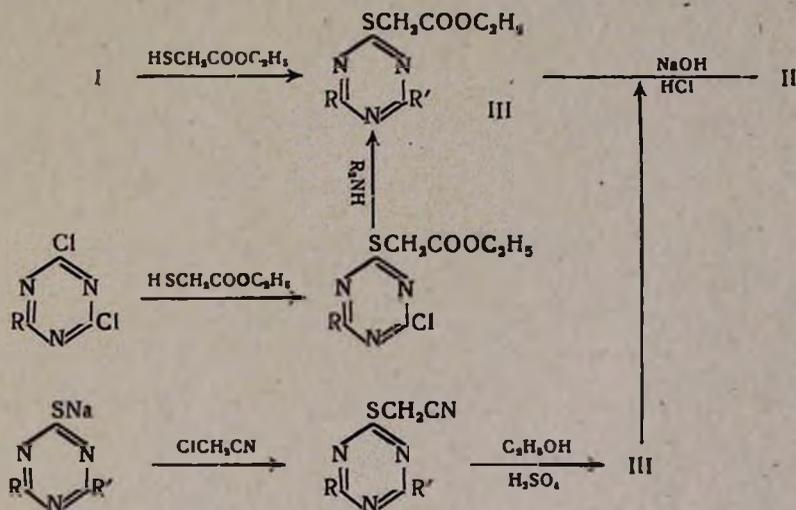
Выделенные в свободном состоянии хлористые S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиуронии как исходные вещества, необ-

ходимые для синтеза целевых продуктов, также могут представлять интерес в качестве физиологически активных соединений.

Установлено, что при действии смеси хлоруксусной кислоты и едкого натра на указанные соли тиурония образуются натриевые соли 4,6-бис-алкил (диалкил) амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот, которые при подкислении соляной кислотой переходят в свободные кислоты:



Строение полученных кислот доказано встречным синтезом:



Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблицах 3—6.

По предварительным испытаниям, натриевые соли полученных кислот при умеренных нормах расхода, в отличие от родственных соединений (симетрин, прометрин), не обладают гербицидной активностью.

Некоторое исключение составляет этиловый эфир 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты, который при введении в почву при норме расхода 5—10 кг/га на 50% подавляет рост однолетних сорняков (просо куриное, гумай, щетинники), не влияя на рост и развитие культурных злаков.

Более детальное изучение синтезированных соединений показало, что их некоторые представители могут быть отнесены к числу высокоактивных ростовых веществ. В этом отношении следует отметить высокую активность натриевых солей 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил- и 4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот.

В таблице 1 приводятся результаты испытания соединений на корнеобразование черенков фасоли (Г. С. Асрибаян, проблемная лаборатория Арм. СХИ).

Таблица 1

П р е п а р а т ы	Концентрация раствора, %	Время обработки, часы	Количество	
			корней	корневых бугорков
Контроль (вода)	—	5,5	29,8	4,1
Индолилуксусная кислота	0,005	5,5	148,1	16,8
Натриевая соль 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты	0,005	5,5	123,5	13,9
Натриевая соль 4-этиламино-6-изопропил-амино-2-меркаптоуксусной кислоты	0,005	5,5	84,3	11,4

Препараты испытывались также в полевых условиях на посевах помидоров. Результаты испытания приведены в таблице 2.

Полученные данные показывают, что варианты с натриевой солью 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты по раннему и общему урожаю превосходят контрольный и варианты гибберелловой и индолилуксусной кислот.

Таблица 2

Влияние препаратов на ранний и общий урожай помидора

П р е п а р а т ы	Урожай с одного куста	
	ранний	общий
Контроль (вода)	0,44*/72,8	22,08/1940
Гибберелловая кислота	0,62/76,8	18,14/1637,6
Индолилуксусная кислота	0,85/121,0	19,0/1836,3
Натриевая соль 4,6-бис-диэтиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты	0,60/127,1	20,6/2066,6
Натриевая соль 4-этиламино-6-изопропил-амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты	0,84/126,0	18,98/1749,7

* В числителе—количество, в знаменателе — вес плодов.

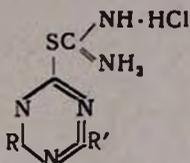
Экспериментальная часть

Хлористые S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиуро-ний. К 4,18 г (0,055 моля) тиомочевины, растворенной в 75 мл ацетона, прибавляют 0,3 мл концентрированной соляной кислоты, спустя 10—15 минут добавляют 0,05 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь при энергичном перемешивании кипятят на водяной бане в течение 4 часов и осадок отсасывают, промывают маленькими порциями ацетона (табл. 3).

4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты. К смеси 0,02 моля хлористого S-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-

симм-триазинил-2-тиурония, 0,04 моля монохлоруксусной кислоты и 30 мл этанола по каплям прибавляют 0,15 моля едкого натра в 60 мл 50%-ного этанола. Реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 2 часов, отгоняют этанол, остаток при охлаждении льдом осторожно подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH=6—5. Выделившуюся кислоту отсасывают и перекристаллизовывают (табл. 4).

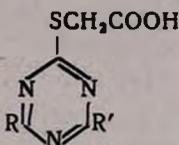
Таблица 3



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. разл., °C	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH ₃	NHCH ₃	C ₈ H ₁₂ N ₇ SCI	88,4	263	13,00	12,82	38,99	39,27
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₈ H ₁₆ N ₇ SCI	99,0	228	11,74	11,53	35,55	35,31
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆ N ₇ SCI	86,6	137—138	11,65	11,53	34,98	35,31
NHC ₂ H ₅	<i>изо</i> -NHC ₂ H ₅ *	C ₈ H ₁₆ N ₇ SCI	75,0	175—176	11,48	10,97	33,50	33,61
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₂ H ₂₄ N ₇ SCI	95,2	188—190	9,85	9,59	28,91	29,35

* Гигроскопичный.

Таблица 4

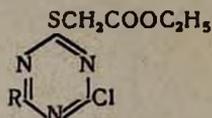


R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH ₃	NHCH ₃	C ₇ H ₁₁ N ₅ SO ₂	69,7	> 350	13,48	13,97	30,25	30,56
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₈ H ₁₅ N ₅ SO ₂	68,0	215 ¹	12,41	12,45	27,38	27,23
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₉ H ₁₅ N ₅ SO ₂	86,0	197—198 ²	12,69	12,45	27,32	27,23
NHC ₂ H ₅	<i>изо</i> -NHC ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₇ N ₅ SO ₂	77,7	89—91 ³	12,17	11,80	25,54	25,83
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₃ H ₂₃ N ₅ SO ₂	80,6	122—124 ⁴	10,46	10,22	22,48	22,36

¹ Из этилацетата, ² из этанола, ³ из толуола, ⁴ из октана.

Этиловые эфиры 4-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот. Смесь 2,4 г (0,02 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты, 1,58 г (0,02 моля) пиридина и 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина оставляют при комнатной температуре в течение 8 дней, время от времени встряхивая. Затем прибавляют воду и образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из метанола (табл. 5).

Таблица 5

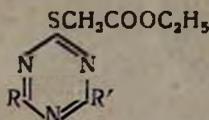


R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
				S		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH ₃	C ₈ H ₁₁ N ₄ SO ₂ Cl	50,0	79—81	11,81	12,19	21,07	21,33
N(CH ₃) ₂	C ₉ H ₁₃ N ₄ SO ₂ Cl	54,4	122—123	11,85	11,57	19,76	20,25
NHC ₂ H ₅	C ₉ H ₁₃ N ₄ SO ₂ Cl	50,0	70—71	11,78	11,57	20,13	20,25
N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₁ H ₁₇ N ₄ SO ₂ Cl	95,5	94—95	10,80	10,50	18,43	18,39

Этиловые эфиры 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот. а). Смесь 2,4 г (0,02 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты, 8 мл пиридина и 0,02 моля 2-хлор-4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина оставляют при комнатной температуре в течение 4 дней. Если исходный триазин не растворяется, смесь нагревают на водяной бане в течение 3 часов, прибавляют воды, выделившиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола или гексана (табл. 6). б). К смеси 7,5 ммоль этилового эфира 4-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты, 18,7 ммоль диалкиламина и 5 мл воды при перемешивании и нагревании на водяной бане в течение 2 часов, прибавляют насыщенный раствор 0,84 г (0,1 моля) бикарбоната натрия. После охлаждения образовавшийся продукт экстрагируют эфиром, высушивают безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток кристаллизуется.

2-Цианметилтио-4,6-бис-этиламино-симм-триазин. К раствору 5,4 г (0,02 моля) хлористого S-4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-тиурония в 20 мл метанола при перемешивании по каплям прибавляют 2,24 г (0,04 моля) едкого кали в 3 мл воды, кипятят 15 минут, прибавляют по каплям последовательно 3 г (0,03 моля) хлорацетонитрила и 1,12 г (0,02 моля) едкого кали в 10 мл воды. Смесь нагревают 1 час при 60°. Выделившийся осадок отсасывают. Выход 4,4 г (93,6%); т. пл. 157—58° (50% этанол). Найдено %: N 35,19; S 12,97. C₉H₁₄N₆S. Вычислено %: N 35,25; S 13,44.

Таблица 6



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
NHCH ₃	NHCH ₃	C ₉ H ₁₅ N ₃ SO ₂	70,0	140—141	12,90	12,45	27,50	27,23
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ SO ₂	75,0	112	11,82	11,22	24,90	24,56
NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ SO ₂	89,3	120—121	11,73	11,22	24,88	24,56
NHC ₂ H ₅	<i>изо</i> -NHC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ SO ₂	82,7	74—76	11,20	10,70	23,31	23,41
N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₃ H ₂₇ N ₃ SO ₂	90,0	44	9,08	9,38	20,84	20,52

Аналогичным образом получен 2-цианметилтио-4-этиламино-6-изо-пропиламино-симм-триазин. Выход 80,0%; т. пл. 143—44° (50% этанол). Найдено %: N 33,01; S 12,98. C₁₀H₁₆N₆S. Вычислено %: N 33,33; S 12,69.

Этиловый эфир 4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты. Смесь 2,4 г (0,01 моля) 2-цианметилтио-4,6-бис-этиламино-симм-триазина, 8 мл этанола и 0,5 г серной кислоты кипятят в течение 6 часов, отгоняют спирт, остаток при растирании с водой кристаллизуется. Выход 1,5 г (51,7%); т. пл. 120—21° (50% этанол).

Омыление этиловых эфиров 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусных кислот. 0,67 г (0,012 моля) едкого кали растворяют в 10 мл абсолютного этанола, прибавляют 0,01 моля этилового эфира 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусной кислоты, смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов. После отгонки спирта остаток растворяют в воде и подкисляют концентрированным раствором соляной кислоты.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ) և սիմ-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտուկսուսային էթիլէսթերի սինթէզ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԹՅԱՆ, Թ. Օ. ԶԱՔՐՅԱՆ և Հ.Զ. ՄԵՍՐՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ւ մ

Սինթեզված և բնութագրված են 4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտաքացախաթթուներ:

Հիշյալ թթուներն ստացվել են ընդհանուր թթվի և նատրիումի հիդրօքսիդի հետ ընդհանուր ճանաչման S-[4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2]-թիոմիզանյութերի փոխազդմամբ, ինչպես նաև 4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտաքացախաթթուներ էթիլալին էսթերներ:

րի օճառացմամբ, 4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապ-տաքացախաթթունների էթիլային էսթերները սինթեզվել են՝ ա) 2- ջրոր-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների և էթիլթիոզիկոլատի փոխազդմամբ, բ) 2,4-դիջրոր-6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների և էթիլթիոզիկոլատի փոխազդմամբ և ստացված պրոդուկտների ամինացմամբ, գ) 2-մերկապտա-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների ցիան-մեթիլմամբ և ստացված պրոդուկտների հիդրոլիզով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве, 6, 1, 46 (1968).
2. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, Москва, 1962, стр. 331, 589.
3. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 18, 304 (1965).
4. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 19, 774 (1966).
5. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авт. свид. ССР № 245792; Булл. изобрет. 20 (1969).
6. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Авт. свид. СССР № 244338 (1969).
7. В. В. Довлатян, Дж. А. Мецбурян, Заявка о выдаче авт. свид. № 1247234/23—4 (1968).

УДК 547.94

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

IV. (—)-ЛУПИНИНОВЫЕ и (—)-ГОМОЛУПИНИНОВЫЕ ЭФИРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН, Л. С. АРУТЮНЯН
 и М. С. МУРАДЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 3 IV 1970

С целью испытания фармакологических свойств взаимодействием (—)-лупинина (I) и (—)-гомолупинина (II) с хлорангидридами замещенных бензойных кислот синтезирован ряд аминоэфиров (III). II синтезирован из I переходом: I—бромлупинан—цианолупинан—карбоксилупинан—карбэтоксилупинан—II.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

(—)-Лупинин (I) имеет строение 1-оксиметилпиперидохинолизина и содержится в значительном количестве в некоторых видах лупина и в ежовнике безлистном [1].

Сравнительно легкая доступность лупинина и наличие в его структуре хинолизиновой системы являлись причиной поисков рядом исследователей [2,3,4,5] активных препаратов среди производных этого алкалоида. Так были получены местный анестетик лупикаин [3] и малотоксичные противомалярийные препараты—лупининовые аналоги плазмоцида и акрихина [4].

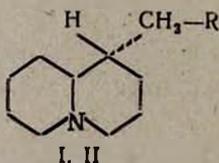
Учитывая очевидный биологический интерес модификации структуры лупинина и имея в виду химическую аналогию с активными лекарственными препаратами—аминоэфирами природного и синтетического происхождения (кокаин, резерпин, ганглерон, кватерон), мы нашли целесообразным синтез (—)-лупининовых и (—)-гомолупининовых эфиров ряда замещенных бензойных кислот. Для получения (—)-гомолупинина (1-оксиэтилпиперидохинолизина) (II) был использован с некоторым изменением переход от лупинина, описанный Климоу [6]. (—)-Лупинин (I) действием трехбромистого фосфора превращался в бромлупинан (Ia), который реакцией с цианистым калием переводился в нитрил Ib. Последний подвергался солянокислотному гидролизу до гомолупининовой кислоты (Iв), превращаемой затем в ее этиловый эфир (Iг), восстановление которого алюмогидридом лития привело к (—)-гомолупинину (II).

* Сообщ. III см. Арм. хим. ж., 23, 923 (1970).

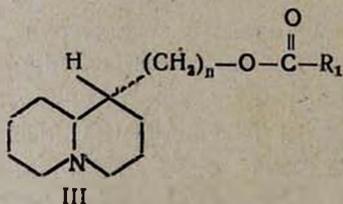
Отличие этой схемы от перехода по [6]—в наличии лишней стадии. По [6] эфир Iг получался алкоголизом нитрила Iб в абсолютно спиртовом растворе, насыщенном хлористым водородом. Однако неоднократное проведение синтеза эфира Iг этим способом с применением хроматографического контроля показало, что продукт реакции даже после фракционирования в вакууме представлял собой смесь эфира Iг и нитрила Iб. Это приводило к образованию трудноразделяемой смеси продуктов восстановления. Ведение же стадии гидролиза до кислоты Iв делало возможным получение чистых эфира Iг и (—)-гомолупинина (II).

Синтез лупининовых и гомолупининовых эфиров замещенных бензойных кислот был осуществлен обычным способом—взаимодействием алкалоидов (аминоспиртов) с хлорангидридами кислот в бензольном растворе. Таким путем с высокими выходами были получены хроматографически однородные, оптически активные аминоэфиры III, характеризованные в виде гидрохлоридов и йодметилатов.

Как (—)-лупинин, так и (—)-гомолупинин не подвергаются даже частичной рацемизации в примененных условиях ацилирования. На это указали опыты по щелочному гидролизу ряда аминоэфиров III, приведшие к исходным алкалоидам с теми же значениями оптической активности.



- I. R=OH, Ia. R=Br, Ib. R=CN, Iv. R=COOH, Ig. R=COOC₂H₅,
II. R=CH₂OH.



- n=1, 2 R₁=C₆H₅, 4-(CH₂O)C₆H₄-, 4-(C₂H₅O)C₆H₄-, 4-(C₂H₇O)C₆H₄-,
4-(*uзо*-C₃H₇O)C₆H₄-, 4-(C₄H₉O)C₆H₄-, 4-(*uзо*-C₄H₉O)C₆H₄-, 2,4-(CH₂O)₂C₆H₃-,
3,4-(CH₂O)₂C₆H₃-, 3,4-(CH₂O)₂C₆H₃-, 3,4,5-(CH₂O)₃C₆H₂-,
3-(OCH₃), 4-(C₄H₉O)C₆H₃-.

Экспериментальная часть

Хроматография веществ осуществлялась в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ—этанол (3:1). Проявитель—пары йода. Оптическая активность определялась на круговом поляриметре модели СМ.

(—) *Лупинин*. Получен нитрозированием смеси анабазин—лупинин нитритом натрия в уксуснокислой среде по [7]. Выход 18%; т. пл. после трех перекристаллизаций из петролейного эфира и смеси ацетон—эфир—петролейный эфир (1:1:3) 69,5—70,5°; $[\alpha]_D^{25} = -18,7 \pm 0,1^\circ$ (с 5,1 ацетон). На хроматограмме дает единичное пятно с R_f 0,34.

Бромлупинан (Ia). Получен взаимодействием лупинина с трехбромистым фосфором в бензольном растворе по [6]. Выход 82%; т. кип. 125—126°/7 мм; n_D^{20} 1,5313; R_f 0,78.

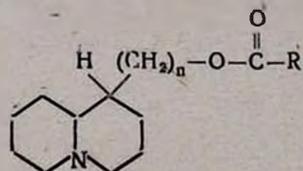
Цианолупинан (Ib). Получен 30-часовым нагреванием Ia с цианистым калием в спиртовом растворе по [6]. Выход 78%; т. кип. 130—134°/7 мм; n_D^{20} 1,5041; R_f 0,71.

Карбэтоксилупинан (Ic). Раствор 35,6 г (0,2 моля) Ib в 200 мл концентрированной соляной кислоты кипятился 5 часов; охлаждался, подщелачивался до pH 10 15%-ным раствором едкого натра, промывался эфиром, подкислялся соляной кислотой до pH 4 и сгущался в вакууме до кашицы. Прибавлялось 200 мл этанола, смесь кипятилась 30 минут, охлаждалась, фильтровалась. Осадок на фильтре промывался спиртом и фильтрат сгущался до 100 мл, растворялся в 200 мл 5%-ного раствора хлористого водорода в абсолютном этаноле. Раствор кипятился 5 часов, сгущался в вакууме до 100 мл, разбавлялся 0,5 л воды, подщелачивался содой и выделившееся масло экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор сушился сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Выход фракции с т. кип. 136—139°/4 мм; 36 г (72%); n_D^{20} 1,4850; $[\alpha]_D^{25} = -19,8 \pm 0,5^\circ$ (с 3,9, ацетон); R_f 0,8. Найдено %: С 69,53; Н 10,47; N 6,41. $C_{13}H_{22}NO_2$. Вычислено %: С 69,29; Н 10,28; N 6,02. По [6] т. кип. 125—129°/3 мм.

(—) *Гомолупинин (II)*. Получен восстановлением 1 г алюмогидридом лития по [6]. Выход 77,3%; т. кип. 139—144°/4 мм (по [6] т. кип. 120—130°/2 мм); n_D^{20} 1,5145; $[\alpha]_D^{25} = -21,6 \pm 0,5$ (с 4,96, эфир); R_f 0,27. Найдено %: С 72,32; Н 11,21; N 7,87. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,02; Н 11,54; N 7,64.

Иодметилат, т. пл. 207—209° (по [6] 205—207°).

Аминоэфиры III. К перемешиваемому и слабокипящему раствору 0,03 моля хлорангидрида замещенной бензойной кислоты в 100 мл абсолютного бензола прибавлялся раствор 0,02 моля I (или II) в 50 мл абсолютного бензола. Смесь кипятилась при перемешивании от 1 до 5 часов (до отсутствия в хроматографируемых пробах исходного алкалоида), охлаждалась, промывалась 50 мл 5%-ной соляной кислоты. Воднокислый слой промывался эфиром, подщелачивался содой, выделившееся масло экстрагировалось эфиром. Эфирный экстракт сушился сульфатом натрия, эфир отгонялся. Остаток—хроматографически чистый аминоэфир. Выход колеблется в пределах 82—98%. Все аминоэфиры III—слабоокрашенные или бесцветные густые масла с R_f порядка 0,6—0,8, резко отличным от R_f I и II; все они оптически активны.



R	n	Выход, %	Гидрохлорид										Йодметилат		
			Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %								Т. пл., °C	% J	
					найдено				вычислено					найдено	вычислено
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C ₆ H ₅ —	1	87,0	213—214	C ₁₇ H ₂₄ ClNO ₂	65,60	7,51	4,24	10,96	65,89	7,80	4,52	11,44	228—230	30,17	30,55
4-(CH ₃ O)C ₆ H ₄ —	1	84,0	207—209	C ₁₈ H ₂₆ ClNO ₂	63,16	7,58	4,49	10,51	63,61	7,71	4,12	10,43	215—216	28,76	28,44
4-(C ₂ H ₅ O)C ₆ H ₄ —	1	86,5	208—210	C ₁₉ H ₂₈ ClNO ₂	64,57	8,32	4,07	9,87	64,48	7,97	3,96	10,04	226—227	27,41	27,62
4-(C ₃ H ₇ O)C ₆ H ₄ —	1	82,0	199—200	C ₂₀ H ₃₀ ClNO ₂	65,02	8,38	3,86	10,07	65,29	8,21	3,80	9,64	210—211	26,27	26,81
4-(<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O)C ₆ H ₄ —	1	85,5	189—191	C ₂₀ H ₃₀ ClNO ₂	64,88	8,42	3,65	9,91	65,29	8,21	3,80	9,64	234—235	26,78	26,81
4-(C ₄ H ₉ O)C ₆ H ₄ —	1	89,1	аморфн.	C ₂₁ H ₃₂ ClNO ₂	66,46	8,10	3,50	9,53	66,03	8,47	3,66	9,28	200—201	25,63	26,02
4-(<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O)C ₆ H ₄ —	1	98,5	аморфн.	C ₂₁ H ₃₂ ClNO ₂	65,62	9,08	3,44	9,65	66,03	8,47	3,66	9,28	208—209	26,35	26,02
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ —	1	90,0	125—127	C ₁₉ H ₂₈ ClNO ₄	61,40	7,70	3,37	9,29	61,69	7,63	3,81	9,58	218—220	26,11	26,59
3-(CH ₃ O), 4-(C ₄ H ₉ O)C ₆ H ₄ —	1	92,4	100—102	C ₂₃ H ₃₄ ClNO ₄	64,16	7,83	3,13	9,05	64,14	8,31	3,40	8,60	173—175	24,89	24,52
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ —	1	91,0	226—227	C ₁₈ H ₂₄ ClNO ₄	60,65	7,30	3,59	10,48	61,07	6,83	3,95	10,02	177—178	28,10	27,62
2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ —	1	87,7	154—155	C ₁₉ H ₂₈ ClNO ₄	61,25	7,42	3,55	10,17	61,69	7,63	3,81	9,58	204—205	26,82	26,59
3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	1	88,2	166—167	C ₂₀ H ₃₀ ClNO ₅	60,20	7,21	3,14	9,09	60,06	7,56	3,50	8,87	аморфн.	24,52	25,11

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C_6H_5-	2	97,5	аморфн.	$C_{16}H_{26}ClNO_3$	66,28	7,87	4,50	11,21	66,75	8,09	4,63	10,94	195—196	29,49	29,55
$4-(CH_3O)C_6H_4-$	2	99,0	183—185	$C_{18}H_{28}ClNO_3$	64,20	8,32	3,82	10,61	64,48	7,97	3,96	10,04	183—184	27,75	27,62
$4-(C_2H_5O)C_6H_4-$	2	93,0	204—206	$C_{20}H_{30}ClNO_3$	64,95	8,70	4,14	10,05	65,29	8,21	3,80	9,64	205—206	27,28	26,81
$4-(C_3H_7O)C_6H_4-$	2	92,0	170—172	$C_{21}H_{32}ClNO_3$	65,80	8,13	4,05	9,72	66,03	8,47	3,66	9,28	198—199	25,58	26,02
$4-(\text{изо-}C_3H_7O)C_6H_4-$	2	90,0	152—154	$C_{21}H_{32}ClNO_3$	66,32	8,81	3,23	9,59	66,03	8,47	3,66	9,28	209—210	26,40	26,02
$4-(C_4H_9O)C_6H_4-$	2	91,0	120—121	$C_{22}H_{34}ClNO_3$	67,12	8,25	3,37	9,27	66,73	8,65	3,53	8,92	189—191	24,83	25,30
$4-(\text{изо-}C_4H_9O)C_6H_4-$	2	92,5	161—161,5	$C_{22}H_{34}ClNO_3$	67,08	8,50	3,93	9,15	66,73	8,65	3,53	8,92	219,5—220,5	24,68	25,30
$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3-$	2	98,0	аморфн.	$C_{20}H_{30}ClNO_4$	62,78	8,18	3,96	9,67	62,56	7,87	3,65	9,24	214—215	25,49	25,93
$3-(CH_3O), 4-(C_4H_9O)C_6H_3-$	2	93,0	аморфн.	$C_{22}H_{38}ClNO_4$	65,12	9,05	3,51	8,18	64,84	8,51	3,28	8,32	109—111a	24,20	23,88
$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3-$	2	84,0	аморфн.	$C_{19}H_{26}ClNO_4$	62,25	6,87	4,23	10,08	62,06	7,12	3,81	9,65	206—207	27,25	26,81
$2,4-(CH_3O)_2C_6H_3-$	2	88,0	аморфн.	$C_{20}H_{30}ClNO_4$	62,83	8,15	4,11	9,56	62,56	7,87	3,65	9,24	122—124	25,38	25,93
$3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2-$	2	92,0	аморфн.	$C_{21}H_{32}ClNO_5$	61,12	8,07	3,03	9,00	60,91	7,79	3,38	8,55	171—171,5	25,02	24,43

а. Плавится полностью при 109—111°, при 236° затвердевает снова и вторично плавится при 337—338°.

Значения $[\alpha]_D$ лежат в интервалах от -12 до -16° для эфиров (—)-лупинина и от -6 до -10° для эфиров (—)-гомолупинина.

Гидрохлориды получались прибавлением к спиртовому раствору III эфирного раствора хлористого водорода до кислой реакции и абсолютного эфира до стойкого помутнения. После 20—30-часового стояния на холоду гидрохлорид выпадал в виде мелкокристаллического или аморфного осадка, который повторно кристаллизовался или переосаждился из спиртового раствора добавлением эфира. Все гидрохлориды сильно гигроскопичны и предварительно для анализа сушились 5 часов в вакууме над фосфорным ангидридом при 70° . Температура плавления определялась в запаянном капилляре (табл.).

Йодметилаты получались 3—5-часовым кипячением ацетоновых растворов III с пятикратным избытком йодистого метила. Выпавший йодметилат отсасывался и перекристаллизовывался из ацетона (табл.).

ԱԿԱԼՈՒԴԵՆՆՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՁԵՎԱՓՈՆՈՒՄ

IV. ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԲԵՆՁՈՅԱԿԱՆ ԹՔՈՒՆԵՐԻ (—)-ԼՈՒՊԻՆԻՆԱՅԻՆ ԵՎ (—)ՀՈՄՈԼՈՒՊԻՆԻՆԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՂՈՅԱՆ, Կ. Հ. ՄԵՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ, Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Ս. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ճարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով տեղակալված բենզոլական թթուների քլորանհիդրիդների հետ լուպինինի և հոմոլուպինինի փոխազդմամբ սինթեզված են 24 ամինաէսթերներ, որոնք նկարագրված են հիդրոքլորիդների և յոդմեթիլատների ձևով: Լուպինինը (I) ստացված է վաճառվող տեխնիկական անաբազին սուլֆատից: Հոմոլուպինինը (II) սինթեզված է I-ից, հետևյալ անցումով՝ I—բրոմլուպինան—ցիանլուպինան—կարբոքսիլուպինան—կարբէթոքսիլուպինան—II:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Орехов, «Химия алкалоидов». Изд. АН СССР, Москва, 1955, стр. 161.
2. G. R. Cleto, R. Raper, Ch. R. Tenniswood, J. Chem. Soc., 1931, 429.
3. М. М. Кацнельсон, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 1, 125 (1935), Изв. АН СССР, 13 409 (1936).
4. Н. Л. Кнунянц, З. А. Беневольская, ЖОХ, 7, 2930 (1937).
5. F. Sparatore, Ann. Chim (Rome), 52, 259 (1962); C. A. 57, 3491 (1962).
6. G. R. Cleto, J. Rudinger, J. Chem. Soc., 1951, 2714.
7. С. А. Забоев, ЖОХ, 18, 194 (1948).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.67

КАУСТИФИКАЦИЯ ШЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ
 РАСТВОРОВ

VII. ИЗМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ $MeO:SiO_2$ В ГИДРОСИЛИКАТАХ
 КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЙ-МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

Г. О. ГРИГОРЯН, Г. Г. МАРТИРОСЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 I 1970

Изучено изменение соотношения $MeO:SiO_2$ в гидросиликатах кальция, магния и кальций-магния в процессе синтеза. При каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью вначале образуются высокоосновные гидросиликаты серин CSH (B), которые в дальнейшем взаимодействуют с кремнеземом в растворе, и гидросиликаты кальция с соотношением $CaO:SiO_2 \approx 1$, а гидрометасиликат магния образуется в одну стадию. При применении обожженного доломита сначала образуется гидрометасиликат кальция, а в дальнейшем часть ионов кальция замещается ионами магния, и образуется кальций-магниевый гидрометасиликат с различным соотношением $CaO:MgO$, зависящим от условий опыта.

Рис. 2, табл. 5, библиограф. ссылки 8.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии обожженного магнезита, известняка и доломита с щелочно-кремнеземистым раствором можно получить гидросиликаты магния [1], кальция [2] и кальций-магния [3]. Механизм этих процессов в литературе не приводится; в данной работе сделана попытка восполнить этот пробел.

Большинство исследователей, изучающих процесс образования гидросиликатов из окислов в гидротермальных условиях, считают, что в начале процесса образуются высокоосновные фазы ($MeO:SiO_2 > 1$), а в дальнейшем эти промежуточные фазы продолжают реагировать с кремнеземом до образования соединения, в котором соотношение $MeO:SiO_2 = 0,8-1,0$. В работах [4,5] предполагается, что низкоосновные соединения образуются совместно с высокоосновными и не обязательно полное связывание окислов в начале процесса, а в работе [6] указывается, что в зависимости от дисперсности песка низкоосновные соединения могут образоваться или через высокоосновные, или без образования последних.

В данной работе приводятся результаты химических и дифференциально-термических анализов продуктов реакции, полученных при взаимодействии щелочно-кремнеземистых растворов с известью, обожженным магнезитом и доломитом при различных продолжительностях процесса.

Экспериментальная часть

Методика приготовления исходных материалов и способ проведения опытов описаны в работах [1—3].

Пульпы, полученные в результате опыта, фильтровались, а осадки промывались при Ж:Т=10:1 и высушивались при 105° до постоянного веса.

Содержание свободной окиси магния ($MgO_{св}$) в осадке определяли путем обработки образца смесью ледяной уксусной кислоты и безводного метилового спирта в присутствии NH_4Cl [7], а свободную окись кальция ($CaO_{св}$) — этилглицератным методом. [8]. Количество непрореагировавшего SiO_2 в непромытом осадке определяли, исходя из влажности кека и концентрации фильтрата по SiO_2 . Для определения свободного SiO_2 в промытом осадке последний (1 г) обрабатывали 20 мл раствора щелочи, содержащего 50 г/л Na_2O .

Таблица 1

Изменение основности ($MgO : SiO_2$) гидросиликата магния в процессе каустификации при 95°

Продолж. опыта, часы	Концентрация SiO_2 в фильтрате, г/л	Состав осадка до промывки, %					
		MgO	SiO_2	MgO общ./ SiO_2 общ.	MgO свободн.	SiO_2 свободн.	MgO связ./ SiO_2 связ.
0,5	29,30	35,50	28,40	1,87	21,90	2,9	0,8
2,0	10,13	28,30	38,46	1,11	7,56	1,0	0,83
4,5	8,16	27,50	40,98	1,01	6,29	0,8	0,79

Как следует из полученных экспериментальных данных (табл. 1), при взаимодействии MgO с щелочно-кремнеземистым раствором низкоосновные соединения образуются в одну стадию без образования высокоосновного, так как в период синтеза соотношение $MgO:SiO_2$ в нем остается примерно постоянным. Этот факт подтверждается данными дифференциально-термического анализа (рис. 1).

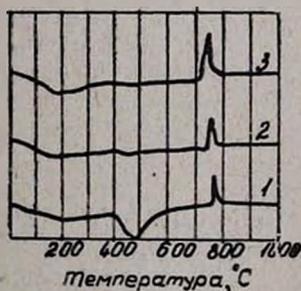


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) осадков, полученных в процессе каустификации щелочно-кремнеземистого раствора обожженным магнезитом. Продолжительность опыта (часы) при 95°: 1 — 0,5; 2 — 2; 3 — 4,5.

С увеличением продолжительности опыта эндотермический эффект (400—460°) полученного осадка, соответствующий дегидратации $Mg(OH)_2$, уменьшается, а экзотермический эффект при 780—800°, соот-

ветствующий превращению гидросиликата магния в энстатит, увеличивается.

При взаимодействии окиси кальция с щелочно-кремнеземистым раствором (табл. 2) вначале образуются высокоосновные гидросиликаты из серии CSH (B), которые в дальнейшем реагируют с SiO_2 раствора, что приводит к снижению соотношения $CaO:SiO_2$ до 0,85.

Взаимодействие обожженного доломита с щелочно-кремнеземистым раствором проводилось при 150° и продолжительности опыта 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 часа.

Продукт обжига был сравнительно низкоактивным.

Таблица 2

Изменение основности (CaO/SiO_2) в гидросиликате кальция в процессе каустификации при 80°

Продолжительность опыта, мин.	Состав промытого осадка, %				
	CaO общ.	SiO_2 общ.	CaO общ./ SiO_2 общ.	CaO свобод.	CaO связ./ SiO_2 связ.
1	34,5	27,0	1,36	2,28	1,31
5	39,4	33,5	1,26	1,92	1,22
10	42,0	40,4	1,11	0,50	1,10
20	40,3	41,7	1,03	0,00	1,03
60	35,9	44,9	0,85	0,00	0,85

Как следует из экспериментальных данных (табл. 3), общее соотношение $CaO+MgO/SiO_2$ при увеличении продолжительности опыта от 0,5 до 3 часов снижается от 1,93 до 1,24. Степень каустификации соответственно повышается от 48,6 до 78,5%. За первые тридцать минут количество свободной окиси магния составляло 17,5%, т. е. практически все количество окиси магния находится в осадке в свободном состоянии; при этом количество свободной окиси кальция составляло лишь 0,35%. При увеличении продолжительности опыта до 3 часов количество свободной окиси магния снизилось от 17,5 до 7%, а количество свободной окиси кальция практически осталось постоянным. На основе данных химического анализа осадков рассчитан состав полученных соединений.

Первый осадок является метасиликатом кальция с соотношением $CaO:SiO_2=0,84$, а образцы, полученные при экспозиции 1,0; 2,0 и 3,0 часа, являются кальций-магниевыми гидросиликатами с различным соотношением $CaO:MgO$ (1,96—1,56) и примерно постоянным соотношением $(CaO+MgO):SiO_2 \approx 0,89$.

Выводы, сделанные на основе химических анализов, подтверждаются данными дифференциально-термических анализов (рис. 2). Эндотермический эффект при $500-600^\circ$, соответствующий дегидратации $Ca(OH)_2$, на кривых почти отсутствует. Эндотермический эффект при $780-820^\circ$ соответствует разложению $CaCO_3$. Экзотермический эффект при 780° , соответствующий превращению кальций-магниевого гидро-

Таблица 3

Изменение соотношения компонентов в кальций-магниевом гидротасиликате в процессе каустификации

Продолжительность опыта при 150° часы	Степень каустификации, %	Состав промытого осадка, %									Химический состав предполагаемого соединения
		CaO	MgO	SiO ₂	CaO+MgO/SiO ₂	CaO свобод.	MgO свобод.	SiO ₂ свобод.	CO ₂	CaO+MgO связ./SiO ₂ связ.	
0,5	48,6	25,90	17,50	28,00	1,93	0,35	17,50	0,30	3,00	0,84	0,84CaO·SiO ₂ ·xH ₂ O
1,0	73,0	25,20	17,00	37,68	1,39	1,10	9,40	0,40	2,95	0,89	CaO·0,52MgO·1,7SiO ₂ ·xH ₂ O
2,0	76,2	24,50	16,50	38,86	1,31	0,90	7,09	0,50	2,87	0,93	CaO·0,66MgO·1,79SiO ₂ ·xH ₂ O
3,0	78,5	24,15	16,25	40,45	1,24	0,32	7,00	0,45	2,82	0,89	CaO·0,64MgO·1,84SiO ₂ ·xH ₂ O

метасиликата в диопсид, с увеличением экспозиции опыта становится сильнее. Судя по величине эндотермического эффекта, соответствующего дегидратации $Mg(OH)_2$, можно предположить, что в осадке не вся свободная MgO находится в гидратированном виде.

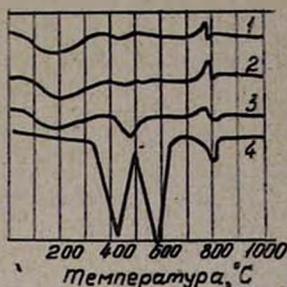


Рис. 2. Кривые ДТА осадков, полученных в процессе каустификации щелочно-кремнеземистого раствора обожженным доломитом. Продолжительность опыта (часы) при 150°: 1 — 3; 2 — 2; 3 — 0,5; 4 — обожженный доломит после гашения.

Таким образом, выяснилось, что при взаимодействии обожженного доломита со щелочно-кремнеземистым раствором с SiO_2 в первую очередь реагирует окись кальция до полного ее связывания и образования гидросиликата кальция с основностью $(CaO:SiO_2) = 0,8—0,84$, затем вступает в реакцию окись магния с образованием кальций-магниевого гидросиликата путем замещения части ионов кальция ионами магния.

Освобожденные ионы кальция, по-видимому, мгновенно вступают в реакцию с SiO_2 . Некоторое повышение количества свободной CaO в осадке за час экспозиции (до 1,1% CaO) можно, по-видимому, объяснить реакцией, протекающей между $CaCO_3$ и $NaOH$ с образованием $Ca(OH)_2$.

Таблица 4

Изменение состава твердой фазы при взаимодействии гидрометасиликата кальция и раствора хлористого магния

Исходная конц. раствора $MgCl_2$ по MgO , г/л	Исходное мольное соотношение MgO/CaO	Концентрация фильтрата, г/л		Состав промытого осадка, %						
		CaO	MgO	CaO	MgO	SiO_2	ппп	CO_2	мол. соотношение MgO/CaO	мол. соотношение $CaO+MgO/SiO_2$
28,2	1,1	27,0	12,50	11,20	19,75	42,62	24,40	4,9	2,47	0,97
25,4	1,3	15,5	17,54	19,25	16,00	49,00	15,70	4,3	1,17	0,91

С целью подтверждения предположения, что кальций-магниевый гидросиликат образуется замещением ионов кальция ионами магния, было исследовано взаимодействие гидрометасиликата кальция ($1,06CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) и кальций-магниевого гидрометасиликата с раствором хлористого магния. Опыты проводились при 50° в условиях непрерывного перемешивания в продолжение 1 часа. Данные, приведенные в таб-

лицах 4 и 5, показывают, что между указанными веществами происходит катионообмен, почему и повышается концентрация жидкой фазы по CaO и снижается по MgO. Соответственно изменяется и состав твердой фазы.

Таблица 5

Изменение мольного соотношения MgO/CaO в кальций-магниевом гидросиликате при взаимодействии последнего с хлористым магнием

Состав исходного кальций-магниевого гидрометасиликата, %					Состав промытого осадка, %						
CaO	MgO	SiO ₂	CaO+MgO/ SiO ₂	MgO/CaO	CaO	MgO	SiO ₂	ппп	CaO+MgO/ SiO ₂	MgO/ CaO	
23,85	16,08	39,36	1,26	0,943	18,81	19,68	39,54	19,52	1,250	1,46	
24,19	16,32	41,68	1,20	0,945	18,14	20,16	41,78	—	1,180	1,55	
21,85	13,96	46,58	0,95	0,893	15,40	17,00	42,90	24,00	0,975	1,54	

Расчет, проведенный на основании данных химического анализа (табл. 4), показал следующий состав полученных осадков: 0,28CaO · 0,69MgO · SiO₂ · 1,52H₂O и 0,42CaO · 0,49MgO · SiO₂ · 0,775H₂O.

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՑԻԿԱՑՈՒՄ

VII. ԿԱՆԻՈՒՄԻ, ՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄ, և ԿԱՆԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԻ ՀԻՐՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐՈՒՄ
 MeO : SiO₂-ի ՀԱՐԱԲԵՐԱՑՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԿՎԵԼՎՆԵՐԱՆՑ ՍԻՆԹԵԶԵԼՈՒ ԳՐՈՑՑՈՒՄ

Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրվել է հիմքասիլիկատային լուծույթի հետ մագնեզիումի ու կալցիումի օքսիդների և թրծած դոլոմիտի փոխազդման պրոցեսը, նպատակ ունենալով պարզել ստացվող հիդրոսիլիկատներում MeO : SiO₂ հարաբերակցությունը, փոփոխվելու բնույթը:

Փորձի տարբեր տևողության ընթացքում լրիվ քիմիական անալիզի են ենթարկվել հեղուկ և պինդ ֆազերը. վերջիններում որոշվել են նաև ազատ վիճակում գտնվող մագնեզիումի, կալցիումի և սիլիցիումի օքսիդների քանակությունները: Նստվածքը ենթարկվել է նաև դիֆերենցիալ-չերմային անալիզի: Հաստատվել է, որ հիմքասիլիկատային լուծույթները կրով կաուստիֆիկացման ենթարկելիս սկզբում առաջանում են CHS(B) սերիայի համեմատաբար բարձր հիմնային հիդրոսիլիկատներ, որոնց հետ լուծույթում գտնվող սիլիկահողի հետազգա փոխազդմամբ առաջանում է կալցիումի հիդրոմեթասիլիկատ (CaO : SiO₂ ≈ 1), իսկ մագնեզիումի հիդրոմեթասիլիկատն առաջանում է միանգամից: Թրծած դոլոմիտի օգտագործման դեպքում սկզբում առաջանում է կալցիումի հիդրոմեթասիլիկատ, իսկ հետո նրանում կալցիումի իոնների մի մասը տեղակալվելով մագնեզիումով առաջանում է կալցիում-մագնեզիումի հիդրոմեթասիլիկատ CaO : MgO տարբեր հարաբերակցությամբ՝ կալված փորձի պայմաններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, М. Г. Манвелян, ЖПХ. 39, 266 (1966); Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, ЖПХ. 40, 36 (1967).
2. Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян Арм. хим. ж., 20, 454 (1967).
3. Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 753 (1967); Г. Г. Мартиросян, М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, О. В. Григорян, там же 20, 849 (1967).
4. З. М. Хаимский, Ю. М. Бутт, Я. М. Белкин, Л. Д. Вайсфельд Сб., тр. ВНИИСТРОМ № 4, (32) 77, Москва, 1965.
5. В. И. Кавалерова, Б. А. Григорьев, Строит. мат. строит. произв., Доклады и тезисы, доклад к XXIV научн. конф. ЛИСИ, 21, Ленинград, 1966.
6. Н. К. Судина, Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, В. П. Варламов, Сб. тр. ВНИИСТРОМ № 6, (34), 223, Москва, 1966.
7. А. И. Лось, Сб. тр. РОСНИИМС, № 14. 68. Москва. 1956.
8. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ, Стройиздат, Москва, 1953.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛОЕВ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

II. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ БЕЗИНИЦИАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА

А. А. ОГАНЕСЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и И. А. ГРИЦКОВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов (Ереван).

Поступило 17 III 1970

Проведена эмульсионная полимеризация хлоропрена в инертной среде с применением неионогенного эмульгатора Ц-35, в отсутствие иницирующих веществ. Установлено, что слой эмульгатора является не только основным местом протекания элементарных актов полимеризации, но и зоной, где ориентационно-поляризационные эффекты приводят к активации сопряженно растворенных молекул мономера и в определенных условиях вызывают самопроизвольную полимеризацию.

Выведено уравнение зависимости скорости эмульсионной самопроизвольной полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора, хорошо согласуемое с экспериментальными данными.

Рис. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущей работе [1] было показано, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена и стирола слой эмульгатора создает условия самопроизвольной полимеризации без применения иницирующих веществ.

Эти результаты объяснялись физической моделью эмульсионной системы, предложенной Мелконяном [2], согласно которой молекулы мономера в слоях эмульгатора определенным образом ориентированы относительно друг друга и поляризованы, что повышает активность сольбилизированных молекул мономера и в определенных условиях приводит к коллективным актам с образованием мономерных бирадикалов. Надо полагать, что образование растущих бирадикалов групповым актом станет вероятным и термодинамически выгодным, когда число молекул мономера, участвующих в коллективном акте, больше 4. Известно, что при соединении молекул мономера в каждой молекуле разрывается одна двойная связь и из двух таких связей образуется одинарная. При этом потеря энергии приблизительно составляет 40 ккал/моль и ничем не компенсируется. Но когда молекулы мономера присоединяются группой и число молекул в группе больше 4, то процесс становится термодинамически выгодным и приводит к положительному тепловому эффекту.

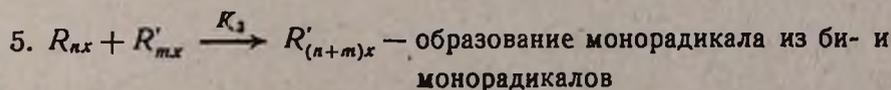
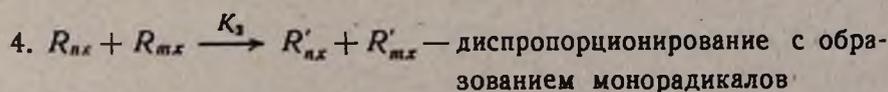
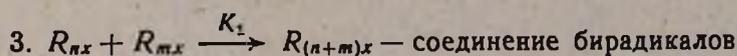
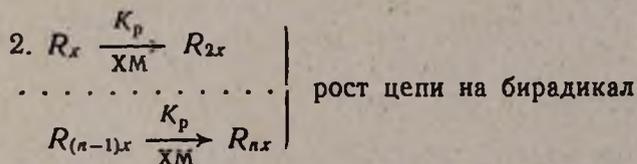
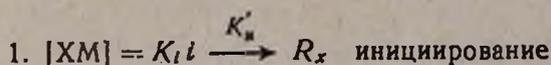
Если исходить из представления о том, что в эмульсионных системах основную роль играет объем гидрофобного участка слоя эмульгатора, то станет очевидным, что вероятность образования бирадикалов непосредственно связана с наличием слоя эмульгатора в системе при определенной длине углеводородной цепи молекулы эмульгатора. Отсюда, концентрация первичных бирадикалов в системе будет пропорциональна кон-

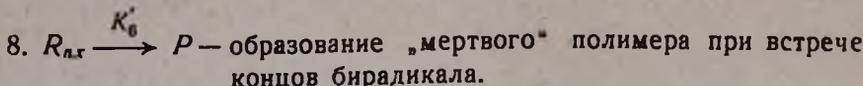
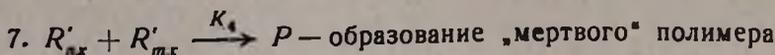
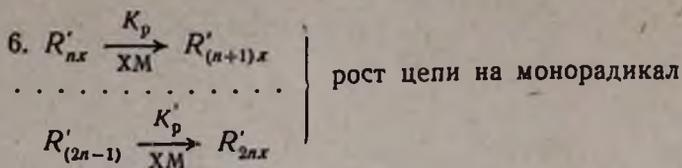
центрации эмульгатора. С этой точки зрения представляет интерес установление зависимости скорости безынициаторной полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора.

Согласно уточненной модели эмульсионной полимеризации [3], слой эмульгатора на каждой полимерно-мономерной частице является самостоятельно действующей полимеризационной ячейкой (ПЯ). Число групп по X молекул мономера [XM] в одной ПЯ пропорционально числу молекул эмульгатора в одной ПЯ: $[XM] = K_1 i$. Если учесть и то, что в системах с неионогенными эмульгаторами весь мономер находится в полимерно-мономерных частицах [4] и отдельная мономерная фаза отсутствует, то можно полагать, что скорость самопроизвольной полимеризации должна быть пропорциональной числу растущих цепей в одной ПЯ и числу ПЯ в единице объема системы. Очевидно, что при самопроизвольном иницировании из групп по X молекул мономера должны образоваться бирадикалы и рост цепи осуществится преимущественно на бирадикалах. Следовательно, число образовавшихся бирадикалов в одной ПЯ будет пропорционально числу групп молекул мономера по $X > 4$, т. е. $[XM] = K_1 i$ и общая скорость самопроизвольной полимеризации станет пропорциональной числу бирадикалов в одной самостоятельно действующей полимеризационной ячейке (R_x) и числу таких ячеек в единице объема системы (N).

Скорость полимеризации будет зависеть также и от числа монар-дикалов в ПЯ. Однако, поскольку монар-дикалы могут образоваться только из бирадикалов при их взаимодействии по реакции диспропорционирования, то в конечном счете скорость процесса определится суммарной концентрацией бирадикалов, пока гидрофобная часть слоя эмульгатора насыщена мономером.

Исходя из вышеизложенного, процесс самопроизвольной полимеризации можно выразить схемой:





Так как вероятность реакции 8 весьма мала, в дальнейшем она не будет рассматриваться.

Если в одной ПЯ суммарное число бирадикалов длиной $x, 2x \dots nx$ и mx обозначим через R_2 , а число монорадикалов — R_1 , то общую скорость полимеризации (V) можно выразить так:

$$V = K_p X N R_2 + K'_p X N R_1 \quad (1)$$

Скорость образования монорадикалов, согласно реакциям 4 и 5, в конечном счете определяется концентрацией бирадикалов, значит, $R_1 = K_5 R_2$. Подставляя это значение в уравнение (1), получим:

$$V = (K_p + K'_p K_5) X N R_2 = K' N R_2, \quad (2)$$

где $(K_p + K'_p K_5) X = K'$ — для данной системы при постоянных условиях постоянная величина.

Изменение числа бирадикалов в ПЯ определится так:

$$dR_2/dt = K'_n K_i i - K_1 R_2^2 - K_2 R_2^2 - K_3 K_5 R_2^2 - K_4 K_5^2 R_2^2 \quad (3)$$

$$dR_1/dt = K'_n K_i i - (K_1 + K_2 + K_3 K_5 + K_4 K_5^2) R_2 \quad (4)$$

Обозначая $K'_n K_i = K_n$, а $(K_1 + K_2 + K_3 K_5 + K_4 K_5^2) = K_0$, из уравнения (4) для стационарного этапа полимеризации получим

$$K_n i = K_0 R_2^2 \quad \text{или} \quad R_2 = (K_n i / K_0)^{0.5} \quad (5)$$

Подставляя значение R_2 в уравнение (2), получим:

$$V = K' (K_n / K_0)^{0.5} N i^{0.5} = K' (K_n / K_0)^{0.5} N i. \quad (6)$$

Поскольку на стационарном этапе для данной системы $K' (K_n / K_0)^{0.5} = K$ — постоянная величина, кроме того, если критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) данного эмульгатора C_x , а его концентрация в системе C_0 , то получим $(C_0 - C_x) = N i$. Тогда уравнение (6) примет вид

$$V = K (C_0 - C_x). \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что скорость самопроизвольной полимеризации прямо пропорциональна мицеллярной концентрации эмульгатора в первой степени. Для систем, где $C_0 \gg C_x$, получим

$$V = K C_0. \quad (8)$$

Очевидно, что уравнения (7) и (8) корректны при $C_0 < \text{ККСМ}$ и когда гидрофобные участки слоя эмульгатора насыщены мономером. Здесь ККСМ—критическая концентрация структурирования мицелл для данного эмульгатора.

С целью проверки уравнения (8) на него проводилась серия опытов по эмульсионной безынициаторной полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка продуктов производилась по методике, описанной в работе [1]. В качестве эмульгатора применялся полиоксиэтилированный цетиловый спирт со степенью оксиэтилирования 35 (Ц—35).

Скорость полимеризации хлоропрена измерялась dilatометрическим методом в бескислородных условиях при 50° . Количество эмульгатора в полимеризационной системе изменялось двумя способами: изменением концентрации эмульгатора и изменением соотношения фаз (мономер. водная фаза).

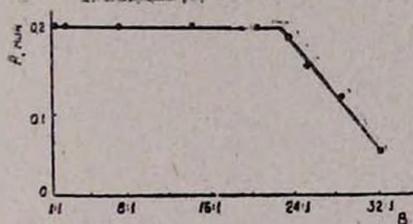


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена А (г полимера/100 мл вод. фазы) от соотношения фаз В (водная/мономерная). Водная фаза — 4%-ный раствор эмульгатора (Ц-35). Температура 50° .

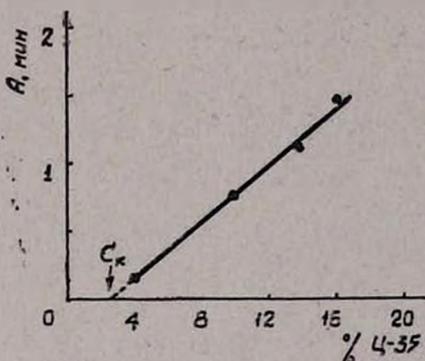


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена А (г полимера/100 мл вод. фазы) от концентрации эмульгатора (Ц-35). Соотношение фаз 1:2. Температура 50° . C_k — критическая концентрация мицеллообразования при данных условиях.

Из рисунка 1 видно, что в широком интервале изменения соотношения фаз скорость полимеризации изменяется линейно, т. е. скорость на единицу объема водной фазы остается постоянной. Если при применении неионогенных эмульгаторов отдельная мономерная фаза отсутствует [4], а изменение соотношения фаз не приводит к изменению числа полимерно-мономерных частиц в единице объема водной фазы, то оно не должно влиять на скорость полимеризации. Эти данные хорошо согласуются с уравнением (7). Точка перегиба на рисунке 1, очевидно, соответствует такому состоянию системы, когда имеющееся количество мономера недостаточно для насыщения углеводородных участков слоя эмульгатора и $X < 4$.

Линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при постоянстве соотношения фаз (рис. 2) говорит в пользу наших рассуждений и хорошо согласуется с уравнением (7).

Макрорадикалы, очевидно, могут реагировать и с двойными связями соседних макрорадикалов и макромолекул, а это приведет к частичному разветвлению и сшиванию полимера. Тот факт, что уже при 10—15% -ной конверсии растворимость полученного полимера составляет не более 40%, а средневязкостный молекулярный вес растворимой части образца колеблется в пределах 6—8 миллионов, наводит нас на такое предположение.

Из-за методологических затруднений методом ЭПР пока не удается обнаружить радикалы, но радикальный характер процесса вряд ли вызывает сомнение. В пользу этого говорит тот факт, что радикальный ингибитор—гидрохинон, полностью приостанавливает процесс.

Данные исследования дают основание полагать, что слой эмульгатора является не только основным местом протекания элементарных актов полимеризации, но и зоной, где ориентационно-поляризационные эффекты приводят к активации сопряженно растворенных молекул мономера и в определенных условиях вызывают самопроизвольную полимеризацию.

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ՇԵՐՏԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁԱՆԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ և ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

II. ՔՆՐԱԳՐԵՆԻ ԱՆՀԱՐՈՒՑԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՈՒՄ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻՑ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԹՈՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ի. Ա. ԳՐԻՑԿՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կատարված է քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացում ինքու միջավայրում, ոչոնական էմուլգատորի առկայությամբ և հարուցիչների բացակայությամբ:

Ցույց է տրված, որ էմուլգատորի շերտը հանդիսանում է ոչ միայն այն տիրույթը, ուր տեղի են ունենում պոլիմերացման տարրական ակտերը, այլև այնպիսի մի միջավայր, որտեղ բևեռացման և փոխդասավորման երևույթի շնորհիվ բարձրանում է մոնոմերի սոլյուբիլիտի մոլեկուլների ռեակցիոն ակտիվությունը և որոշակի պայմաններում տեղի է ունենում ինքնաբերական պոլիմերացում:

Արտածված է էմուլգատորի կոնցենտրացիայից կախված քլորապրենի ինքնաբերական էմուլսիոն պոլիմերացման արագության հավասարում, որը լավ համընկնում է փորձերի տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 100 (1969).
2. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187, (1968); 19, 338 (1966).
3. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
4. А. В. Зуйков, Диссертация, МИТХТ, 1969.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.556

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗАЛЬАНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
 С ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

С. Г. АГБАЛЯН и А. О. НШАНЯН

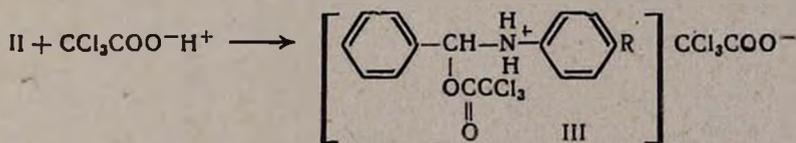
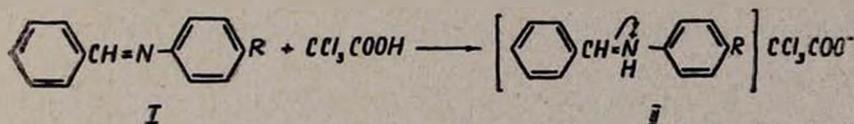
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XI 1969

Известно, что водные кислоты гидролизуют азометины в альдегиды и амины. В безводных растворителях цианистый водород реагирует с бензальанилином с образованием нитрила α -анилинофенилуксусной кислоты [1].

Представляло интерес изучение взаимодействия шиффовых оснований (I) с органическими кислотами, например, трихлоруксусной.

При проведении реакции в сухом бензоле образовались соединения, которые, согласно элементарному анализу, соответствуют продукту присоединения двух молекул трихлоруксусной кислоты к молекуле шиффова основания. Можно полагать, что образующиеся вначале соли (II), в которых благодаря протонизации атома азота возрастает частичный положительный заряд на атоме углерода, далее взаимодействуют со второй молекулой трихлоруксусной кислоты.



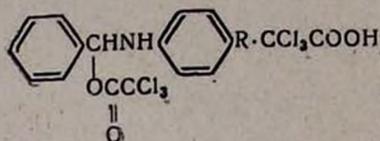
R = H, CH₃, OCH₃, Br,

Данные ИКС свидетельствуют о наличии в молекулах образовавшихся солей III сложноэфирного и карбоксильного карбониллов (1725—1760, 1640—1650 cm^{-1}), а также солевого эффекта (2400—2700 cm^{-1}).

Попытка выделения аминоэфиров действием водного аммиака на соли III привела к выделению исходных шиффовых оснований I. Син-

тезированные соли III могут представить интерес в качестве инсектицидов благодаря наличию в молекуле шести атомов хлора.

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., C°	Анализ, %			
				Cl		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	C ₁₇ H ₁₃ NO ₄ Cl ₆	58,0	122	40,79	41,88	2,72	2,76
CH ₃	C ₁₈ H ₁₅ NO ₄ Cl ₆	39,7	131—132	40,49	40,75	3,00	2,68
OCH ₃	C ₁₈ H ₁₅ NO ₅ Cl ₆	80,6	128—130	39,20	39,54	2,63	2,60
Br	C ₁₇ H ₁₃ NO ₄ Cl ₆ Br	47,0	119—120	35,94	36,25	2,24	2,39

Экспериментальная часть

Взаимодействие азометинов с трихлоруксусной кислотой. К раствору 0,01 моля азометина в 20 мл сухого бензола добавляли 3,26 г (0,02 моля) трихлоруксусной кислоты. Смесь оставляли при комнатной температуре на 2 дня. Выпавшую кристаллическую массу отфильтровывали, затем перекристаллизовывали из сухого бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. О. Cheeh, Ber., 11, 246 (1878); R. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963).

А. Е. АКОПЯН

22-го февраля 1971 года после кратковременной, но тяжелой болезни скончался доктор технических наук, профессор Акоп Ервандович Акопян.



А. Е. Акопян родился в 1912 году в г. Нор-Баязете (Камо) Армянской ССР. В 1938 году окончил с отличием химико-технологический факультет Ереванского политехнического института и был командирован в аспирантуру при Ленинградском технологическом институте. Великая Отечественная война в 1941 году прервала его учебу в аспирантуре, которую он окончил уже после войны, и в 1947 году защитил кандидатскую диссертацию.

В 1960 году А. Е. Акопян защитил в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета докторскую диссертацию на тему «Синтез мономеров на основе дивинилацетилена и их полимеризация», а в 1962 году ему было присвоено звание профессора. С 1947 А. Е. Акопян работал в качестве доцента, а затем профессора Ереванского политехнического института, был начальником Ереванского отдела Научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс (НИИПП), а в 1968 году возглавил организованную в Ереванском политехническом институте кафедру технологии производства и переработки пластмасс, которой и руководил до последних дней своей жизни.

Перу А. Е. Акопяна принадлежит более 90 научных трудов, в том числе 18 авторских свидетельств и несколько монографий.

Под руководством А. Е. Акопяна разработана технология производства волокна «еранит» из поливинилового спирта. Проведены большие работы по синтезу новых мономеров, исследованию процессов полимеризации и сополимеризации. Так, широкое признание и применение получили методы синтеза винилацетата и его гомологов в «кипящем» слое, эмульсионной полимеризации винилацетата и его гомологов, получения растворимого поливинилформала, регенерации уксусной кислоты и метанола из метилацетата.

Многие работы А. Е. Акопяна внедрены в производство в различных городах Советского Союза. На Лисичанском и Невинномысском химкомбинатах действуют цеха по регенерации уксусной кислоты и метанола из метилацетата, отхода производства поливинилового спирта и его производных. На Ереванском заводе «Поливинилацетат» действует цех по синтезу винилацетата и винилпропионата в «кипящем» слое катализатора, строятся цеха по производству поливинилбутираля непрерывным методом из эмульсионного поливинилового спирта. Проектируется цех по производству поливинилформала гомогенным методом.

Более 15 лет А. Е. Акопян занимался педагогической деятельностью в Ереванском политехническом институте, читая лекции по «Общей химической технологии», «Технологии пластмасс» «Химии и физики полимеров».

Все свои знания и опыт Акоп Ервандович передавал своим воспитанникам, которые сегодня работают во многих отраслях науки и народного хозяйства.

Ըճգիտանուր և ֆիզիկական ֆիմիա

Ն. Մ. Բելլերյան, Ռ. Գ. Մելրոնյան, Հ. Հ. Չարիկյան — Ամինների և ամինասպիրտների ազդեցությունը վիճիլացետատի ֆոտոպոլիմերման կինետիկայի վրա: III. Տրիէթիլամինի ազդեցությունը մեթանոլի բացակայությամբ և ներկայությամբ 203

Ա. Հ. Դուրգարյան — Համատեղ պոլիմերի մեջ մոնոմերների բաշխման նավաստումների արտածումը համատեղ պոլիմերման որոշ մեխանիզմների համար 207

Յ. Ն. Աղաջանյան, Ռ. Թ. Գրիգորյան, Ս. Բ. Գրիգորյան — Կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների մասս-սպեկտրները: IV. Մեթիլէթիլկետոնից Մաննիթի սեպտիկայով ստացված ք-ամինակետոնների մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրություններ 213

Աճորգանական և անալիսիկ ֆիմիա

Հ. Գ. Բաբայան, Ա. Ս. Բուռնգյան, Հ. Ն. Ղարիբյան, Լ. Ի. Հարությունյան, Ն. Ա. Վլասովա — Կայցիումի, սարոնցիումի և բարիումի բորատների ուսումնասիրությունն Ին սպեկտրների միջոցով 217

Ս. Ս. Արախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ի. Մ. Մահտեսյան, Ա. Ն. Ասլանյան — 70°-ում $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ եռկոմպոնենտ սխեմի լուծելիության իզոթերմ 222

Օրգանական ֆիմիա

Գ. Մ. Մկրյան, Գ. Գ. Ռաֆայելյան, Ն. Հ. Փափազյան — Դինների և նրանց ածանցյալների ընթաց: IV. 1,1,2-Տրիբրոմ-3-մեթիլբրոտադին-1,3-ի ստացման եղանակ 225

Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Դանդյան, Ս. Գ. Շահբազյան, Գ. Մ. Շահնագարյան — Մուկկուլային վերախմբավորումներ: VIII. 6,7,7-Տրիբրոմհեպտեն-6 թթվի օքսիդացումը քացախազերթթվով 229

Շ. Հ. Բաղանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Մ. Ռ. Բարխուդարյան, Ա. Հ. Գևորգյան — Վինիլէթիլիկարբինիլակրոզինիդների կառուցվածքի և ամինների հետ նրանց սեպտիկոն ունակություն կապի մասին 232

Մ. Գ. Ջալիկյան, Լ. Ա. Սահակյան, Վ. Ս. Հարությունյան, Մ. Տ. Դանդյան — α -Ալկիլ- γ -ալկոքսի- γ -ացետիլկարբոնթթուների էսթերների սինթեզ և նրանց միջանի փոխարկումները 237

Օ. Հ. Սարգսյան, Մ. Գ. Ջալիկյան, Մ. Տ. Դանդյան — γ -Լակտոնների սինթեզ 4-տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբրոտանալների վերականգնումով և նրանց փոխարկումները: VII. 245

Ս. Ա. Ավետիսյան, Հ. Լ. Մնջոյան — Երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալներ: XXXV. Ցիանջրածնի միացումը պ-տեղակալված բենզիլիդենմալունատները կրկնակի կապին և սուկցինիմիդները ստացումը 252

Լ. Վ. Գյուլբուրդարյան, Գ. Ա. Հակոբյան, Վ. Հ. Դուրգարյան — Ացետոքացաթթվի անիլիդի փոխազդեցությունն առաջնային արոմատիկ ամինների հետ 259

Վ. Վ. Դովլարյան, Թ. Օ. Չաքրյան, Ջ. Հ. Մեծբուլյան — Պեստիցիդների սինթեզ: 4,6-բիս-Ալկիլ(զիլակիլ)ամինա-օիմ-տրիպտերին-2- մերկապտաքացաթթվուների սինթեզ 264

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Լ. Ա. Հարությունյան, Մ. Ս. Մուրադյան — Ալկալոիդների կառուցվածքի ձևափոխում: IV. Տեղակալված բենզոլալանթթուների (-)-լուպինիլային և (-)-հոմոլուպինիլային էսթերներ 271

Գիմիական օեխնուգիա

Գ. Զ. Գրիգորյան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Օ. Վ. Գրիգորյան — Հիմնարկիկատային լուծույթների կառուցիկկացում: VII. կալցիումի, մագնեզիումի և կալցիում-մագնեզիումի հիդրոսիլիկատներում $MeO : SiO_2$ հարաբերակցության փոփոխվելը՝ նրանց սինթեզիլու պրոցեսում	277
Ա. Ա. Հովհաննիսյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ի. Ա. Գրիցկովա — Հմուլլատորի շերտի կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը պոլիմերացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: II. Քլորապրենի ախտարուցիլ պոլիմերացման արագության կախումն հմուլլատորի կոնցենտրացիայից	28

Նամակներ խմբագրությանը

Ս. Գ. Աղբալյան, Ա. Զ. Նշանյան — Բենզալանիլինի և նրա ածանցյալների փոխազդեցությունը արիլոլրբացախաթթվի հետ	269
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян — Влияние аминов и аминоспиртов на кинетику фотополимеризации винилацетата. III. Влияние триэтиламина в отсутствии и присутствии метанола	203
А. А. Дургарян — Вывод уравнений распределения мономеров в сополимере для некоторых механизмов сополимеризации	207
Շ. Ե. Ազաձյան, Ք. Դ. Գրիգորյան, Ե. Բ. Գրիգորյան — Масс-спектры биологически активных соединений. IV. Масс-спектрометрическое исследование β-аминокетонов, полученных из метилэтилкетона по реакции Манниха	213

Неорганическая и аналитическая химия

Գ. Գ. Բաբայան, Ա. Տ. Բурнаզյան, Ա. Ի. Կարիբյան, Լ. Ի. Արտյունյան, Ն. Տ. Վասոսա — ИК спектры водных боратов кальция, стронция и бария	217
Տ. Տ. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ի. Մ. Մախտեսյան, Ա. Ն. Ասլանյան — Исследование взаимной четверной системы $Ca^{++}, K^+//CO_3^{--}, SO_4^{--}-H_2O$. I. Растворимость тройной системы $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ при 70°C	222

Органическая химия

Գ. Մ. Մկրյան, Ը. Գ. Քաֆաելյան, Ն. Ա. Քաթազյան — Химия диенов и их производных. IV. Способ получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3	225
Լ. Ա. Վոսկանյան, Մ. Դ. Ըանյան, Տ. Գ. Տախաբազյան, Գ. Մ. Տախազարյան — Молекулярные перегруппировки. VIII. Окисление 6,7,7-трихлор-6-гептеновой кислоты надуксусной кислотой	229
Տ. Օ. Բաձայան, Տ. Ա. Վարտանյան, Մ. Ք. Բարխուձարյան, Ա. Ա. Գեւորյան — О связи между строением и реакционной способностью винилэтинилкарбинилгалогенидов в реакции с аминами	232
Մ. Գ. Յալինյան, Լ. Ա. Տաթայան, Վ. Տ. Արտյունյան, Մ. Դ. Ըանյան — Синтез эфиров α-алкил-γ-алкокси-γ-ацетилмасляных кислот и некоторые их превращения	237
Օ. Ա. Տարկեսյան, Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Դ. Ըանյան — Синтез δ-лактонов восстановлением 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксибутаналей и их превращения. VII.	245

<i>С. А. Аветисян, О. Л. Миджоян</i> — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXV. Присоединение цианистого водорода к двойной связи <i>p</i> -замещенных бензильденмалонатов и получение сукцинимидов	252
<i>Л. В. Гюльбудилян, К. А. Акопян, В. Г. Дургарян</i> — Взаимодействие анилида ацетоуксусной кислоты с ароматическими первичными аминами	259
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрын, Дж. А. Мецбулян</i> — Синтез пестицидов. 4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты	264
А. Л. Миджоян , <i>В. А. Мнацаканян, Э. С. Арутюнян, М. С. Мурадян</i> — Модификация структур алкалоидов. IV. (—)-Лупининовые и (—)-гомулупининовые эфиры замещенных бензойных кислот	271

Химическая технология

<i>Г. О. Григорян, Г. Г. Мартиросян, О. В. Григорян</i> — Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов. VII. Изменение соотношения $MeO:SiO_2$ в гидросиликатах кальция, магния и кальций-магния в процессе синтеза	277
<i>А. А. Оганясян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова</i> — Влияние структурных особенностей слоев эмульгатора на кинетику и механизм полимеризации. II. Зависимость скорости безинициаторной полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора	284

Краткие сообщения

<i>С. Г. Агбалян, А. О. Ншанян</i> — Взаимодействие бензальанилина и его производных с трихлоруксусной кислотой	289
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>N. M. Bellerian, R. M. Melkonian, H. H. Chalitkian</i> — Effect of Amines and Aminoalcohols on the Kinetics of Vinyl Acetate Photopolymerization. III. Effect of Triethylamine in the Presence and Absence of Methanol	203
<i>A. A. Durgarian</i> — Monomer Distribution Equations for some Polymerization Mechanisms	207
<i>Ts. Ye. Aghajantian, R. T. Grigorian, Ye. B. Grigorian</i> — Mass-Spectra of Biologically Active Compounds. IV. Mass-Spectrometric Study of β -Amino-ketones, Obtained from Methyl Ethyl Ketone by Mannich Reaction	213

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>H. G. Babayan, A. S. Burnazian, A. N. Gharibian, L. I. Harutyunian, N. S. Vlassova</i> — IR Spectra of Hydrates of Calcium, Strontium and Barium Borates	217
<i>S. S. Karakhanian, G. H. Grigorian, I. M. Makhtessian, A. N. Aslanian</i> — Studies on Mutual Quaternary System $Ca^{++}-K^+-CO_3^{\cdot-}, SO_4^{\cdot-}-H_2O$. I. Solubility of Tertiary System $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ at 70°C	222

Organic Chemistry

<i>G. M. Mkrtian, D. G. Rafaellan, N. A. Papazian</i> — Chemistry of Dienes. IV. Preparation of 1,1,2-Trichloro-3-methylbutadiene-1,3	225
<i>L. A. Voskanian, M. T. Danghian, S. G. Shakhbazian, G. M. Shakhnazarian</i> — Molecular Rearrangements. VIII. Peracetic Acid Oxidation of 6,7,7-Trichloro-6-heptenoic Acid	229

- Sh. H. Badanlan, S. H. Vartanlan, M. R. Barkhudarian, A. A. Gevorkian* — Structure and Reactivity of Vinylethynylcarbonyl Halides in Reaction with Amines 23
- M. G. Zallnlan, L. A. Sahakian, V. S. Harutyunian, M. T. Danghian* — Synthesis and Transformations of α -Alkyl- γ -alkoxy- γ -acetylbutyric Esters 23
- H. A. Sarkissian, M. G. Zallnlan, M. T. Danghian* — Preparation of δ -Lactones by Reduction of Substituted 4,4-Dicarbethoxybutanals 24
- S. A. Avetissian, H. L. Mnjoyan* — Dicarboxylic Acid Derivatives. XXXV. Addition of Hydrogen Cyanide to Substituted Benzylidenmalonates and Synthesis of Succinimides 25
- L. V. Gyulbudaghtian, K. A. Hakopian, V. G. Durgarian* — Interaction of Acetoacetic Anilide with Primary Aromatic Amines 25
- V. V. Dovlattan, T. H. Chakrtian, J. A. Metsburlan* — Synthesis of Pesticides. 4,6-bis-Alkyl(dialkyl)amino--*symm*-triazolnyl-1-mercaptoacetic Acids 26
- A. L. Mnjoyan**, *V. A. Mnatsakanian, L. S. Harutyunian, M. S. Muradlan* — Substituted Benzoic Esters of (-)-Lupinine and (-)-Homolupinine 27

Chemical Technology

- G. H. Grigorian, G. G. Martirosian, H. V. Grigorian* — Caustification of Alkali Silicate Solutions. VII. Change of $\text{MeO}:\text{SiO}_2$ Ratio in Calcium, Magnesium and Calcium-Magnesium Hydrosilicates during Their Synthesis 27
- A. A. Hovanesian, L. G. Melkonian, R. V. Baghdassarian, I. A. Gritskova* — Effect of Emulgator Layers Structural Particularities on Polymerization Kinetics and Mechanism. II. Dependence of the Rate of Chloroprene Polymerization upon Emulgator Concentration 28

Short Communications

- S. G. Aghbalian, A. H. Nshanian* — Interaction of Benzalaniline and Its Derivatives with Trichloroacetic Acid 28

Технический редактор Л. Л. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 03496

Изд. № 3511

Заказ 90

Тираж 955

Сдано в производство 15/1 1971 г. Подписано к печати 15/IV 1971 г.
 Формат бумаги 70 × 108^{1/16}. Печ. л. 6,0. Бум. л. 3,0. Усл. печ. л. 8,4.
 Уч. изд. л. 6,0.

Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24.