

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Դ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Դ. Աղբալյան, Հ. Դ. Բա-
յան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Դ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թադև-
ոսյան, Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Դ. Մանվե-
լ. Դ. Մելիքոյան, Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիել-
(պատ. բարձրագույն), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Տ. Գ. Ազբալյան, Յ. Դ. Ազատյան (зам. главного редактора), А. Н. Ак-
с. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В.
моян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантасян, Л. Г. Мелконян, В. М.
раян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ-
ретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամություն, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО
 ВОДОРОДА МЕТОДОМ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА
 САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ШИРОКОМ
 ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

Т. Г. МКРЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 6 VII 1970

Измерены нижние пределы самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в присутствии малых добавок паров этилового спирта и пропиламина в условиях кинетической области гетерогенной гибели носителей цепи. Показано, что значения констант скорости элементарных реакций атомарного водорода с молекулами этилового спирта и *n*-пропиламина, определенные в интервале температур 693—753°K, в пределах точности измерений описываются соответствующими выражениями, полученными ранее для температур 863—963°K в условиях, когда реакция проводилась в диффузионной области гетерогенного обрыва цепи.

Таким образом, измерение нижних пределов в двух различных областях гетерогенного обрыва цепи позволило определить константы скорости элементарных реакций $H + C_2H_5OH = H_2 + R_1$ и $H + C_3H_7NH_2 = H_2 + R_2$ в более широком интервале температур 693—963°K.

Рис. 3, библи. ссылок 8.

Одним из существенных недостатков многих методов определения констант скорости элементарных реакций является узость используемого температурного интервала.

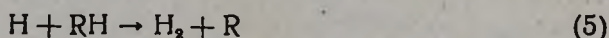
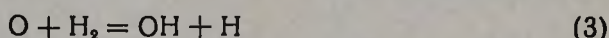
Это подчеркивалось Кондратьевым в статье, посвященной проблемам количественной кинетики в газовой фазе [1]. Указанный недостаток относится также к методу первого предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и окиси углерода с кислородом в присутствии небольших добавок различных доноров водорода, используемого для определения констант скорости реакций атомарного водорода и кислорода с этими добавками [2—4]. При обеспечении гетерогенной гибели активных центров в диффузионной области измерения нижних пределов обычно проводятся при сравнительно высоких температурах—863—963°K, так как при более низких температурах второй предел воспламенения сильно влияет на положение нижнего. Однако этого влияния можно в значительной мере избежать если гибель активных центров на поверхности реактора осуществить в кинетической области [5]. В последнем случае, однако, не для всех добавок удастся получить хорошо воспроизводимые значения нижних пределов.

Настоящая работа посвящена определению констант скорости реакций атомарного водорода с этиловым спиртом и пропиламином в обла-

сти сравнительно низких температур в условиях кинетической области гетерогенного обрыва цепей. Как показано ниже, определенные в низкотемпературной области значения констант скорости соответствующих реакций в пределах ошибок измерений описываются выражениями, полученными ранее для более высоких температур в условиях диффузионной области гетерогенного обрыва цепи. Таким образом, использование двух областей гетерогенного обрыва цепи позволяет значительно расширить температурный интервал, в котором определяются константы скорости элементарных реакций.

Для перевода гибели активных центров в кинетическую область кварцевый реактор ($d=20$ мм) обрабатывался разбавленным раствором тетрабората калия [5]. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке при 693—753°K со смесями $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, содержащими различные добавки $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. Воспламенение регистрировалось мембранным манометром с чувствительностью 170 мм шкалы на 1 мм рт. ст. Перед началом опытов реактор обрабатывался вспышками до получения стабильных данных, затем воспроизводимость легко восстанавливалась. Для доказательства того, что гибель активных центров протекает в кинетической области, рассчитана вероятность прилипания атома Н к стенке при 430° $\epsilon_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-5}$, что согласуется с литературными данными [6]. На рисунках 1,2 представлена зависимость давления на пределе от температуры для различных добавок спирта и n -пропиламина, соответственно.

На основании схемы реакции горения богатой водородом смеси водорода с кислородом



можно вывести следующее условие нижнего предела в присутствии малых добавок ингибитора:

$$2K_2(\text{O}_2') = K_4 + K_5(\text{RH}), \quad (I)$$

где K_2 —константа скорости реакции разветвления (2); K_4 —гибели атома водорода на поверхности реактора; K_5 —реакции (5), приводящей к замене реакционноспособного атома водорода на малореакционноспособный радикал R; (O_2) и (RH) концентрации кислорода и ингибитора, соответственно, на нижнем пределе.

Принимая во внимание, что $\frac{K_4}{2K_5} = (\text{O}_2)$ равна концентрации кислорода на нижнем пределе $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в отсутствии ингибитора, можно выражение (I) преобразовать:

$$\frac{(O_2') - (O_2)}{(RH)} = \frac{K_5}{2K_2} \quad \text{или} \quad \frac{P_1' - P_1}{P_{RH}} = \frac{K_5}{2\gamma K_2} \quad (\text{II})$$

Здесь P_1' — давление смеси на нижнем пределе в присутствии ингибитора; P_1 — то же в отсутствии ингибитора в реагирующем газе; P_{RH} — парциальное давление ингибитора на пределе; γ — доля кислорода в смеси. В данном случае $\gamma = 1/3$.

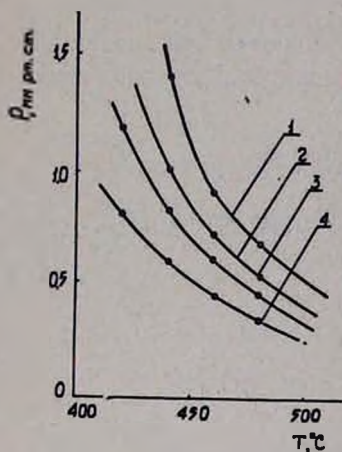


Рис. 1. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей $2H_2 + O_2 + XC_2H_5OH$ от температуры. Значения X (в %): 1 — 0,5; 2 — 0,4; 3 — 0,3; 4 — 0.

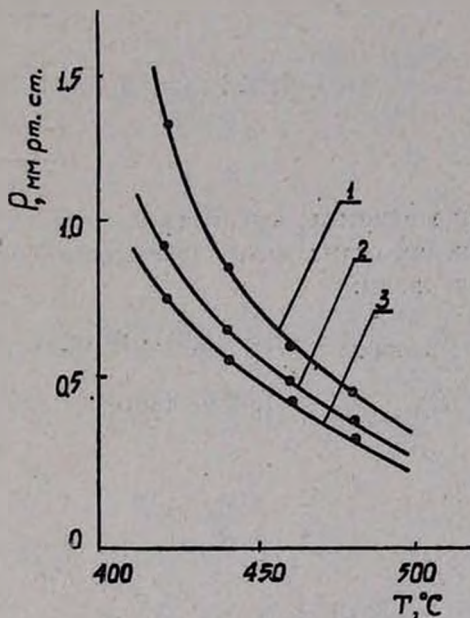
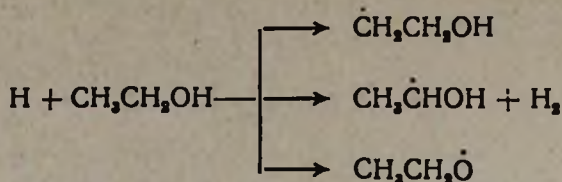


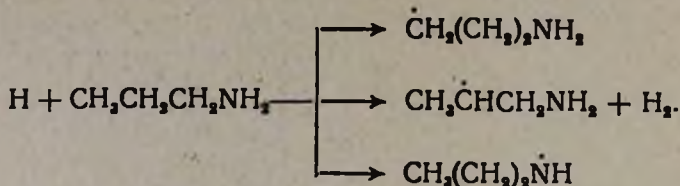
Рис. 2. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей $2H_2 + O_2 + XC_2H_7NH_2$ от температуры. Значения X (в %): 1 — 0,8; 2 — 0,4; 3 — 0.

Левая часть уравнения (II) может быть рассчитана из эксперимента. Значение константы скорости реакции (II) хорошо известно. Пользуясь уравнением (II), можно определить K_5 и ее температурную зависимость. Зависимость $\lg \frac{P_1' - P_1}{P_{RH}}$ от $\frac{1}{T}$, полученная для смесей, содержащих добавки спирта (кр. 1, 2, 3) и пропиламина (кр. 4, 5), представлена на рисунке 3.

Как видно, соответствующие прямые параллельны в пределах погрешности эксперимента. Из их наклона и отрезков, отсекаемых на оси ординат, были определены энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости элементарных реакций.



и



Надо отметить, что определяемые константы являются эффективными, так как отрыв может происходить из всех водородсодержащих групп. Они равны:

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (2,4 \pm 2,3) \cdot 10^{10} \exp(-8400 \pm 1000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$K_{\text{H}+\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2} = (1,02 \pm 0,96) \cdot 10^{10} \exp(-8200 \pm 1000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

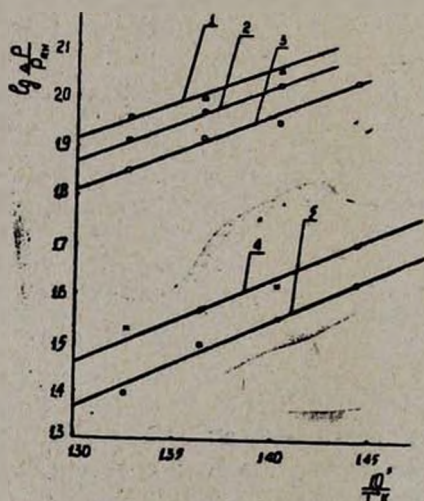


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{P}{P_{RH}}$ от $\frac{1}{T}$ для смесей состава $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{OH}$. Значения X (в %): 1—0,5; 2—0,4; 3—0,3; для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_3\text{H}_7\text{NH}_2$; 4—0,8; 5—0,4.

Константы скорости этих реакций, полученные ранее в области высоких температур (в диффузионной области гибели активных частиц), соответственно были равны [7,8].

$$K_{H+C_2H_5OH} = 1,2 \cdot 10^{10} \exp(-8100/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$K_{H+C_2H_5NH_2} = 1,38 \cdot 10^{10} \exp(-8000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

Как видно, значения констант, определенных в различных областях гибели активных центров, довольно близки в широкой области температур.

**ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱՄԵՆԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԻՆՔԵԱՐՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ՍՏՈՐԻՆ ՍԱՀՄԱՆԻ ՄԵԹՈԴՈՎ,
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ**

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Թ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Որոշված են $2H_2 + O_2$ խառնուրդների ինքնարոցավառման ստորին սահմաններն էթիլալկոհոլի և ն-պրոպիլամինի հալկեոցների ներկայությամբ, ակտիվ կենտրոնների ոչնչացման կինետիկական մարզում, $693-753^\circ K$ -ում: Որոշված են ատոմային ջրածնի հետ համապատասխան ռեակցիաների հաստատունները

$$K_{H+C_2H_5OH} = 2,4 \cdot 10^{10} \exp(-8400/RT) \text{ լ/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

$$K_{H+C_2H_5NH_2} = 1,02 \cdot 10^{10} \exp(-8200/RT) \text{ լ/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

Այս արժեքները լավ համընկնում են ակտիվ կենտրոնների ոչնչացման դիֆուզիոն մարզում նախկինում $863-963^\circ K$ -ում որոշված նույն ռեակցիաների արագության հաստատունների հետ: Այս երկու մարզերի զուգորդումը հնարավորություն է տալիս արագության հաստատունների արժեքներն ստանալ չերմաստիճանային լայն տիրույթում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Кондратьев, Усп. хим., 34, 2081, (1965).
2. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
3. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
4. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, ДАН 160, 162 (1965).
5. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 1335 (1960).
6. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, «Механизм окисления и горения водорода», Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1949.
7. К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 21, 737 (1968).
8. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН Арм. ССР, 40, 169 (1965).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛОЕВ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

III. О МЕХАНИЗМЕ И ТОПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

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

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

Поступило 12 I 1971

Проведена эмульсионная полимеризация хлоропрена с применением немоногенного эмульгатора (Ц-35) и регулятора (*n*-додецилмеркаптана) в инертной среде в отсутствии иницирующих веществ. Установлено, что с ростом концентрации регулятора скорость полимеризации уменьшается. МВР образцов полихлоропрена имеет бимодальный характер—свидетельство наличия двух механизмов полимеризации. При больших соотношениях фаз (водная/мономерная) МВР—мономодальное.

На основании полученных экспериментальных данных и выдвинутых предположений приведена схема элементарных актов и выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентрации регулятора.

Рис. 4, библи. ссылок 8.

Как сообщалось ранее [1,2], слой эмульгатора при определенных условиях создает условия для самопроизвольного превращения мономера (хлоропрена, стирола) в полимер. На основе полученных кинетических данных было показано, что процесс активации мономера имеет бирадикальный характер. Однако для полного изучения механизма и топохимических особенностей самопроизвольной полимеризации необходимо изучить закономерности влияния различных факторов на молекулярный вес (M_n) и молекулярновесовое распределение (MWD) полученных полимеров.

Для получения растворимого полихлоропрена необходимо применение эффективного регулятора. В связи с этим становится необходимым исследование влияния концентрации регулятора на кинетику процесса и M_n полимера. В настоящей работе исследовались зависимости скорости и степени полимеризации от концентрации регулятора, M_n и MWD полимера от соотношений фаз (водная/мономерная).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризация проводилась в dilatометре в бескислородных условиях. В качестве эмульгатора применялся полиоксиэтилированный цетиловый спирт (Ц-35). Методика полимеризации и очистки продуктов описана в работах [1,2]. Регулятором являлся *n*-додецилмеркаптан. Кривые МВР снимались методом турбидиметрического титрования разбавленных бензольных растворов полимеров метанолом [3]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полихлоропрена определяли модифицированным вискозиметром типа Уббелоде (с висязим уровнем) в бензоле при 20°, со средним градиентом скорости 300 см⁻¹. Средний вязкостный МВ ($\bar{M}_\eta$) рассчитывался по формуле [4]:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0,70}.$$

Влияние регулятора на скорость и степень полимеризации

При наличии в системе даже малого количества меркаптана наблюдалось уменьшение скорости полимеризации (рис. 1).

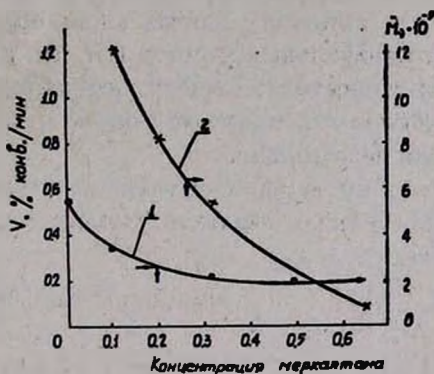


Рис. 1. Зависимость скорости (V) полимеризации и среднего молекулярного веса ($\bar{M}$) от концентрации *n*-додецилмеркаптана.

Согласно существующим представлениям и данным о механизме передачи цепи через молекулы меркаптана, скорость не должна уменьшаться, так как энергия активации реакции меркаптанового радикала с молекулой мономера, в зависимости от природы мономера, иногда даже намного меньше энергии активации такой же реакции мономерного радикала [5, 6, 7]. Увеличение скорости эмульсионной полимеризации хлоропрена при наличии меркаптана в системе авторы частично связывали с взаимодействием меркаптана с молекулами инициатора [5].

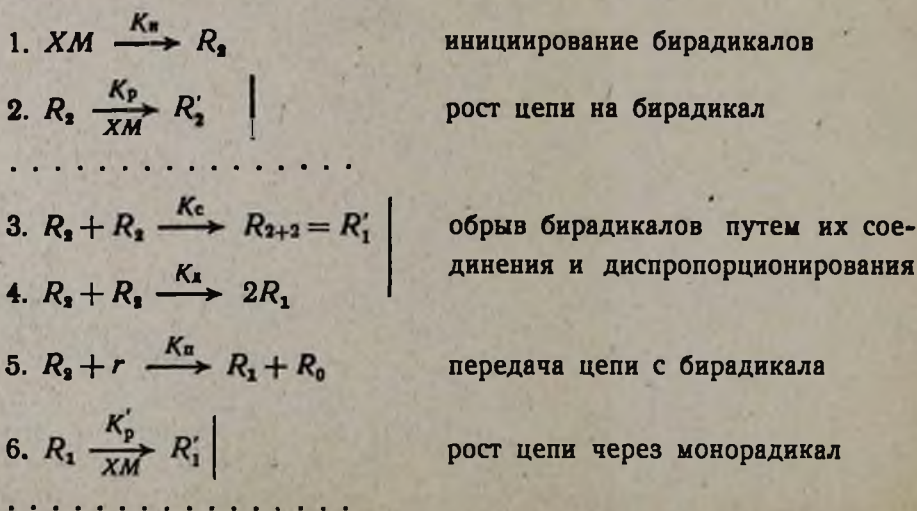
Предполагая, что при самопроизвольной эмульсионной полимеризации с применением неионогенного эмульгатора уменьшение скорости связано с изменением характера протекания элементарных актов в полимеризационной ячейке (ПЯ), детально рассмотрим одну такую ячейку.

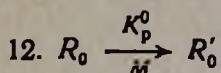
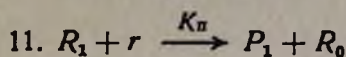
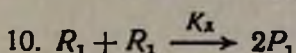
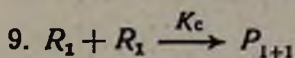
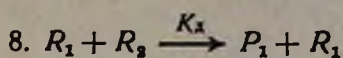
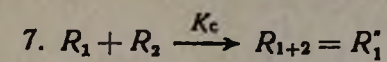
Как сообщалось [2], ПЯ неионогенного эмульгатора состоит из двух зон: гидрофильной и гидрофобной. Если гидрофобный участок слоя эмульгатора является основной зоной образования и роста бирадикалов с последовательным переходом их на монарадикалы, то гидрофильный участок является как бы резервуаром для молекул мономера, откуда они мигрируют в основную зону реакции и перед вступлением в реакцию успевают определенным образом ориентироваться в гидрофобном участке ПЯ. Образование активных центров в гидрофильной зоне невозможно из-за отсутствия ориентационно-поляризационных эффектов.

Молекула регулятора в ПЯ также расположена в двух зонах. Однако в гидрофобном участке слоя она, очевидно, ориентирована так, что его гидрофильная головка SH расположена в гидрофильной зоне ПЯ и, по всей вероятности, элемент ПЯ, занятый молекулой регулятора, не содержит мономерных молекул.

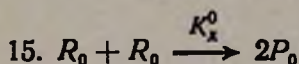
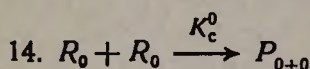
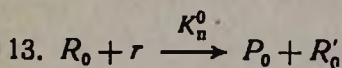
Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что при взаимодействии растущей цепи с молекулой маркшоптана RSH активный конец образовавшегося радикала RS· будет направлен к гидрофильному участку ПЯ и вступит в реакцию с молекулами мономера этого участка. Механизм такой передачи цепи, непосредственно вытекающей из физической модели эмульсионной полимеризации [7], можно назвать передачей цепи с переходом активного центра вновь образовавшегося первичного радикала в гидрофильный участок ПЯ, что приводит к резкому изменению константы скорости роста цепи, поскольку в этой зоне отсутствуют ориентационно-поляризационные эффекты и протекание групповых актов роста цепи невозможно.

Согласно изложенному, процесс самопроизвольной полимеризации с наличием регулятора можно выразить схемой:





.....



квадратичный обрыв монорадикалов при встрече их между собой и с бирадикалами

передача цепи с монорадикалами

реакции роста, передачи и обрыва цепи, протекающие в гидрофильном участке слоя эмульгатора

Здесь K_n , K_p , K_c , K_x , K_n — соответственно константы реакции иницирования, роста, соединения, диспропорционирования и передачи цепи в гидрофобном участке слоя эмульгатора, а R_2 и R_1 — би- и монорадикалы в этом участке. Можно предположить, что $K_p = 2K_p'$ для би- и монорадикалов в одной и той же зоне. Константы с индексом (0) относятся к реакциям, протекающим в гидрофильном участке слоя эмульгатора; r — регулятор, M — мономер, X — число молекул мономера, коллективно участвующих в элементарных актах иницирования и роста цепи в гидрофобном участке слоя эмульгатора.

Подробный механизм иницирования, роста и обрыва цепи в гидрофобной зоне рассмотрен в работе [2].

Поскольку бирадикалы в слое эмульгатора кинетически не отличаются от двух монорадикалов и стационарность процесса обусловлена постоянством концентрации активных центров в одной ПЯ и соотношений их числа соответственно в гидрофобном и гидрофильном участках слоя эмульгатора, для стационарности полимеризации необходимо, чтобы:

$$d[R]/dt = 0, \quad d[R_0]/dt = 0 \quad (1)$$

где $[R]$ — концентрация активных центров в гидрофобном участке слоя эмульгатора, $[R_0]$ — в гидрофильном. Следовательно, на стационарном этапе полимеризации будем иметь:

$$d[R]/dt = V_i - K_0[R]^2 - K_n C_r [R] = 0, \quad (2)$$

$$d[R_0]/dt = K_n C_r [R] - K_0^0 [R_0]^2 = 0 \quad (3)$$

где K_0 и K_0^0 — сумма констант квадратичных обрывов активных центров в гидрофобном и гидрофильном участках слоя эмульгатора, соответственно, согласно элементарным актам 3, 4, 7, 8, 9, 10 и 14, 15 приведенной схемы, C_r — концентрация регулятора.

Решая уравнения (2) и (3), для стационарных концентраций $[R]$ и $[R_0]$ получим соответственно следующие выражения:

$$[R] = (\sqrt{4K_0 V_i + K_n^2 C_r^2} - K_n C_r) / 2K_0, \quad (4)$$

$$[R_0] = [V_i - (\sqrt{4K_0 V_i + K_n^2 C_r^2} - K_n C_r)^2 / 4K_0]^{1/2} / (K_0^0)^{1/2} \quad (5)$$

Общая скорость полимеризации (V) в каждой ПЯ определится суммой скоростей в гидрофобном (V_p) и гидрофильном (V_p^0) участках слоя эмульгатора.

$$V = V_p + V_p^0 = K_p [R] + K_p^0 [R_0] \quad (6)$$

Подставляя значения $[R]$ и $[R_0]$ в (6), для V получим:

$$V = K_p (\sqrt{4K_0 V_i + K_n^2 C_r^2} - K_n C_r) / 2K_0 + K_p^0 [V_i - (\sqrt{4K_0 V_i + K_n^2 C_r^2} - K_n C_r)^2 / 4K_0]^{1/2} / (K_0^0)^{1/2} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что при $C_r = 0$

$$V = K_p V_i^{1/2} / K_0^{1/2}, \quad (8)$$

а при $C_r \rightarrow \infty$

$$V = K_p^0 V_i^{1/2} / (K_0^0)^{1/2}, \quad (9)$$

поскольку

$$\begin{aligned} \lim_{C_r \rightarrow \infty} (\sqrt{4K_0 V_i + K_n^2 C_r^2} - K_n C_r) &= . \\ = \lim_{C_r \rightarrow \infty} 4K_0 V_i / (\sqrt{4K_0 V_i + K_n^2 C_r^2} + K_n C_r) &= 4K_0 V_i / \infty = 0. \end{aligned}$$

Уравнение (9) соответствует такому состоянию системы, когда расход мономера, в основном, протекает в гидрофильном участке слоя эмульгатора, т. е. основной зоной полимеризации становится этот участок.

Степень полимеризации и МВР полимера

При диспропорционировании бирадикалов одна полимерная молекула образуется при обрыве двух кинетических цепей, что приводит к следующему уравнению:

$$P = 2K_p [R]/K_x [R]^2 = 2K_p/K_x [R]. \quad (10)$$

При соединении бирадикалов $P \rightarrow \infty$.

При наличии репультатора степень полимеризации будет иметь следующий вид:

$$P = 2K_p [R]/(K_x [R]^2 + K_n C_r [R]). \quad (11)$$

Подставляя значение $[R]$ из уравнения (4) в (11), после некоторого преобразования для степени полимеризации в гидрофобной зоне, получим:

$$P = 4K_p K_0 / [(2K_0 - K_x) K_n C_r + K_x (4K_0 V_t + K_n^2 C_r^2)^{1/2}]. \quad (12)$$

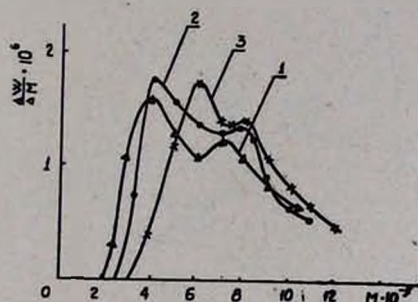


Рис. 2. Зависимость МВР полихлоропрена от соотношения фаз (водная/мономерная); 1—3:1; 2—6:1; 3—12:1.

Для степени полимеризации в гидрофильной зоне, где имеем монарадикалы типа R_0 , степень полимеризации будет иметь следующий вид:

$$P_0 = K_p^0 [R_0] / \left[\frac{1}{2} (1 + \lambda) K_0^0 [R_0]^2 + K_n^0 C_r [R_0] \right], \quad (13)$$

где λ — доля R_0 , вступающих в реакцию диспропорционирования. Подставляя значение $[R_0]$ из уравнения (5) в (13) и обозначая зависимость $[R_0]$ от C_r функцией $\Phi(C_r)$, для P_0 можно написать следующее выражение:

$$P_0 = 2K_p^0 [A\Phi(C_r) + 2K_n^0 C_r], \quad (14)$$

где $A = (1 + \lambda) K_0^0$.

Из предложенной выше схемы полимеризации следует, что МВР полученных полимеров должно иметь бимодальный характер, так как в ПЯ полимеризационные процессы протекают в двух зонах по принципиально различным механизмам. И действительно, полученные нами экспериментальные данные подтверждают этот вывод (рис. 2).

Очевидно, что изменение соотношения концентраций мономера в гидрофильном участках слоя эмульгатора, а также изменение гидро-

фильно-гидрофобного баланса эмульгатора должно оказывать существенное влияние на характер M_n и M_w полимера. При этом увеличением соотношения фаз (водная/мономерная) можно добиться полного исчезновения мономера из гидрофильного участка слоя эмульгатора [2]. Это приведет к мономодальному характеру M_w полимера, что и наблюдается на опыте (рис. 3). Отсутствие мономера в гидрофильном участке означает также отсутствие резервуара мономера, что приводит к уменьшению скорости и степени полимеризации (рис. 4). Это можно объяснить тем, что по ходу реакции концентрация мономера в реакционной зоне уменьшается.

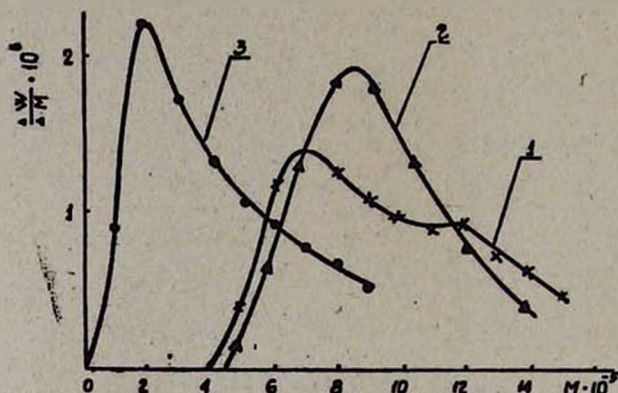


Рис. 3. Зависимость M_w полихлоропрена от соотношения фаз (водная/мономерная); 1—18:1; 2—30:1; 3—36:1.

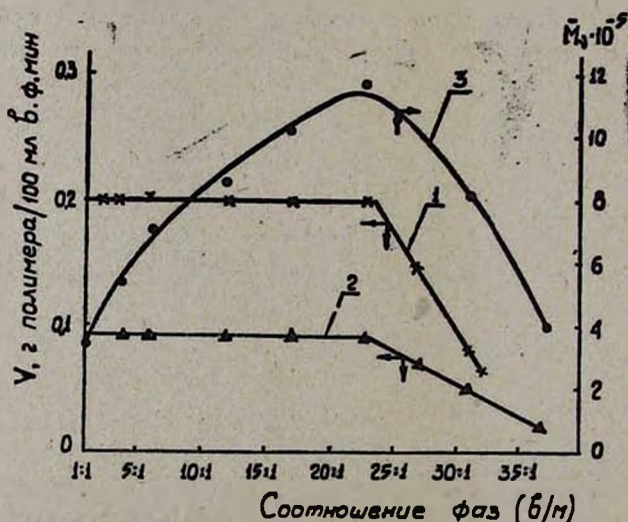


Рис. 4. Зависимость скорости (V) полимеризации и среднего молекулярного веса (M) от соотношения фаз (водная/мономерная): 1— V без меркаптана; 2 и 3— V и M соответственно в присутствии меркаптана (0,4% по об. мономера).

До исчезновения мономера из гидрофильной зоны ПЯ МВ полимера увеличивается с ростом соотношения фаз, что связано с уменьшением доли низкомолекулярной фракции полимера, образовавшейся в гидрофильной зоне ПЯ (рис. 4).

ԷՄՈՒԼԳԱՑՈՐԻ ՇԵՐՏԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

III. ՔՈՐԱՊՐԵՆԻ ԻՆՔԱՐԵՐԱՐԱՐ ԸՆԹԱՑՈՂ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ԵՎ ՏՈՊՈՒՄԻԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Լ. Գ. ՄԵԼԻՔՈՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ Լ Ի. Ա. ԳՐԻՑԿՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Զեզոք միջավայրում հարուցիչ նյութերի բացակայությամբ կատարված է քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացում ոչ իոնազեն էմուլգատորի (Ա-35) և շրջ-թայի փոխանցիչի (ն-դոդեցիլմերկապտանի) ներկայությամբ:

Ապացուցված է, որ շրջթայի փոխանցիչի քանակությունը մեծացնելիս պոլիմերացման արագությունն ընկնում է: Ստացված պոլիմերի մոլեկուլա-կշռային բաշխումը բիմոդալ փոփոխությունից հետո միակողմանի դեպքում մոլեկուլա-կշռային բաշխման կորը մոդալ տեսք է ընդունում: Ենթադրվում է, որ շրջթայի փոխանցման հետևանքով առաջացած մերկապտանային ռադիկալը, գտնվելով էմուլգատորի շերտի հիդրոֆիլ մասում, մեծ մասամբ փոխազդում է այդ մասում գտնվող մոնոմերի մոլեկուլների հետ: Հիդրոֆիլ մասում օրինենտացիոն-բեռնացման էֆեկտների բացակայության հետևանքով շրջթայի աճման արագության հաստատունը շատ ավելի փոքր է, քան հիդրոֆոբ մասում գտնվող շրջթայի աճման հաստատունը. այդ իսկ պատճառով շրջթայի ալիպիսի փոխանցման հետևանքով պոլիմերացման արագությունն ընկնում է, իսկ մոլեկուլա-կշռային բաշխումն ընդունում է բիմոդալ տեսք:

Դուրս են բերված շրջթայի փոխանցիչի քանակությունից ռեակցիայի արագության և պոլիմերացման աստիճանի կախվածության բանաձևերը:

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. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова, Арм. хим. ж., 24, 200 (1971).
3. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 333 (1965).
4. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
5. Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 20, 401 (1967).
6. J. R. Siller, N. E. Dien, Ind. Eng. Chem., 46, 1065 (1954).
7. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
8. R. Gregg, D. Alderman, F. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 3740 (1948).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.545+546.719+546.881+546.77+546.78

ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВАНАДИЯ (V)
 И ВОЛЬФРАМА (VI) В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ НА СЛОЕ
 ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН и С. И. САГРАДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XII 1970.

Методом электрохроматографии в тонком слое окиси алюминия исследовано разделение и определение микрограммовых количеств рения, молибдена, ванадия и вольфрама с использованием в качестве электролита растворов серной кислоты.

При напряжении 400 в и величине тока 1—3 ма, концентрации серной кислоты 0,1 н, толщине слоя окиси алюминия 0,1 мм и продолжительности 30 минут ионы ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} разделяются количественно. В указанных условиях возможно и количественное определение молибдена (VI).

Показано образование двух пятен молибдена (VI) в 0,5 н растворе серной кислоты. Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Помимо электрохроматографических методов разделения на бумаге, идентификации и определения неорганических ионов, в последнее время некоторое практическое значение приобрел метод тонкослойной электрохроматографии с использованием движения ионов в электрическом поле на слоях носителей. Возможности применения этого метода в аналитической химии для разделения и определения малых количеств редких элементов, в том числе рения, молибдена и ванадия, изучены недостаточно [1—5].

Для разделения ионов рения (VII), молибдена (VI) и ванадия (V) в щелочных растворах [6] в предыдущем сообщении был применен метод электрохроматографии на бумаге.

Данное сообщение посвящено исследованию оптимальных условий разделения и идентификации тех же ионов и ионов вольфрама (VI) в сернокислой среде методом тонкослойной электрохроматографии в зависимости от природы носителя (окиси алюминия, силиката, целлюлозы, стекла), концентрации электролита и продолжительности опыта.

Экспериментальная часть

При применении целлюлозы и стекла в качестве носителей ионы остаются на старте; в случае силикагеля путь, пройденный ионами, относительно мал. Наилучшим из опробованных носителей оказался порошок окиси алюминия: на нем ионы разделяются, а их пятна имеют компактную форму. В дальнейших опытах применяли слои из окиси алюминия.

Опыты проводили с продажным порошком окиси алюминия, просеянным через сито с отверстиями диаметром 0,1 мм, на приборе из плексигласа, размерами 80×200 мм. Электрохроматографический процесс проводили с применением в качестве электролита серной кислоты различной концентрации. Пластинку со слоем окиси алюминия помещали в прибор, а концы слоя носителя с помощью хроматографической бумаги погружали в электродные камеры. После пропитывания слоя электролитом и нанесения растворов исследуемых ионов прибор накрывали прозрачной крышкой из плексигласа и к электродам подавали ток. Объем нанесенных растворов составлял 4 мкл; раствор содержал по 4 мкг рения, молибдена, ванадия и вольфрама в виде соответствующих ионов.

После электрохроматографии и неполной сушки пластинку при комнатной температуре сначала опрыскивали 35%-ным солянокислым раствором хлорида олова (II), затем 50%-ным водным раствором роданида калия или натрия. Такой проявитель обеспечивает одновременное окрашивание пятен испытуемых ионов; при этом ионы ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} окрашиваются оранжевым, фиолетовым, желтым и желто-зеленым цветами, соответственно.

Исследовали длину пробега ионов и форму их пятен в зависимости от концентрации раствора серной кислоты и продолжительности электрохроматографического процесса при напряжении 400 в, толщине слоя 0,1 мм и тока в 2 ма.

Полученные результаты

Данные рисунка 1 показывают, что при 0,1 н концентрации серной кислоты ионы рения, молибдена, ванадия и вольфрама перемещаются к аноду. При снижении концентрации серной кислоты уменьшается путь, пройденный ионами. При концентрации серной кислоты 0,001 н и ниже ионы рения и молибдена перемещаются к катоду. Такое же перемещение вольфрама наблюдается лишь при концентрации кислоты 0,0001 н. Ионы ванадия, независимо от концентрации серной кислоты, остаются на старте. Такая же закономерность наблюдается при применении носителя толщиной 0,5 мм с той лишь разницей, что при 0,001 н концентрации раствора электролита ионы остаются на старте.

В интервале концентрации раствора серной кислоты 0,05—0,5 н ионы молибдена образуют два пятна, одно из которых остается на

старте, а второе перемещается к аноду. Образование двух пятен объясняется нахождением ионов молибдена (VII) в двух разных состояниях, отличающихся составом и зарядом. Известно, что окись алюминия имеет большую склонность к поглощению нейтральных комплексов. Поэтому можно предположить, что соединению, остающемуся на старте, можно приписать состав MoO_2SO_4 . Состав перемещающегося к аноду комплекса, по-видимому, можно выразить формулой $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

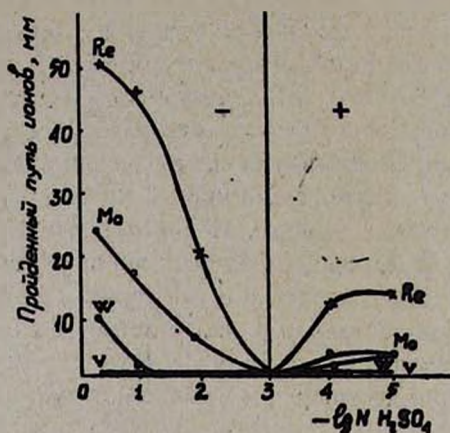


Рис. 1. Зависимость длины пробега ионов от концентрации серной кислоты.

Проявление бумажной электрофореграммы показало образование двух пятен, из которых одно находится на старте, другое перемещается к аноду. Образование двух пятен подтверждается также методом бумажной хроматографии.

Таким образом, на сорбенте—носителе окиси алюминия толщиной 0,1 мм, при концентрации электролита—раствора серной кислоты 0,1 н исследуемые ионы разделяются и пятна ионов располагаются по направлению к аноду в следующий ряд: рений—молибден—вольфрам—ванадий. Самая высокая подвижность наблюдается у ионов рения из-за плохой сорбции на слое окиси алюминия; ионы же ванадия и вольфрама лучше всего сорбируются в сернокислой среде. Этим объясняется малое перемещение указанных ионов.

Как видно из рисунка 2, длина пробега ионов со временем увеличивается симбатно. Рисунок 3 показывает, что чем толще слой носителя, тем меньше длина пробега ионов вследствие глубинной сорбции ионов.

Таким образом, для разделения ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама оптимальными условиями являются: напряжение 400 в, ток в 1—3 ма, концентрации электролита 0,1 н при толщине слоя окиси алюминия 0,1 мм и продолжительностью 30 минут. В этих условиях электрохроматографии на слое окиси алюминия можно одновременно определить концентрацию молибдена.

Исследование зависимости поверхности пятна ионов молибдена от концентрации его показало (рис. 4), что на слое окиси алюминия поверхность пятна для ионов молибдена пропорциональна его концентрации. Можно определить микроколичества молибдена(VI) с точностью 10%.

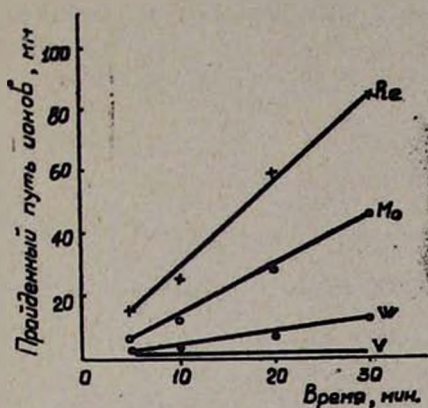


Рис. 2. Зависимость длины пробега ионов от продолжительности опыта.

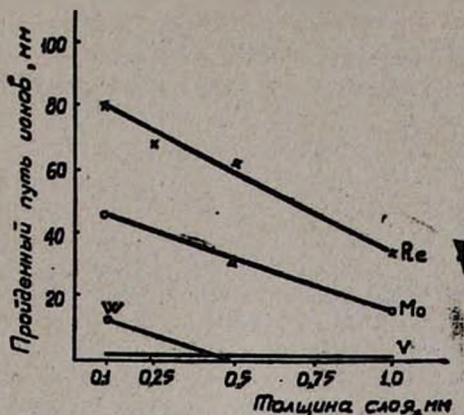


Рис. 3. Зависимость длины пробега ионов от толщины слоя окиси алюминия.

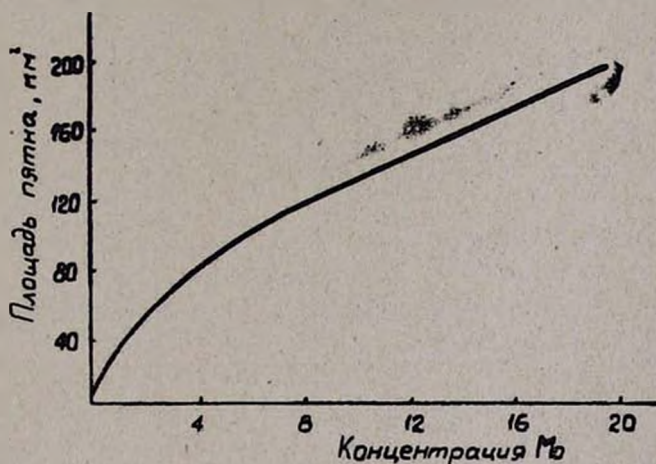


Рис. 4. Зависимость площади пятна ионов молибдена от его концентрации.

ՀԱՋՎԱԳՅՈՒՏ ՏԱՐԻՆՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ

II. ՄԵՄԲՐԱԹՎԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԳՏԵՎՈՂ ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԲԱԺԱՆՈՒՄՆ ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Ե Ս. Ի. ՍԱՀՐԱԴՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Նրբաշերտ էլեկտրաքրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրված է միկրոգրամային քանակներով ծծմբական թթվի լուծույթներում գտնվող ռե-

նիումի(VII), մոլիբդենի(VI), վանադիումի(V) և վոլֆրամի(VI) իոնների զատումը, Հաստատվել է, որ 400 վ լարվածությամբ, 1—3 մա հոսանքի ուժի, 0,1 % H_2SO_4 պայմաններում ալյումինիումի օքսիդի շերտի վրա 30 րոպեյում հնարավոր է հիշատակված իոնները զատել իրարից, ընդ որում վերոհիշյալ պայմաններում կարելի է որոշել նաև մոլիբդենի կոնցենտրացիան:

Նրբաշերտ և թղթի էլեկտրաբրոմատագրաֆիայի, ինչպես նաև թղթի բրոմատագրաֆիայի եղանակներով ապացուցված է, որ մոլիբդենի(VI) իոնները ծծմբաթթվական նշված լուծույթներում գտնվում են երկու վիճակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Такутани, М. Судзуки, Н. Фудзита, К. Ходзуми, Japan Analyst., 14, 597 (1956); [РЖХ, 1966, реф. 13Г53].
2. С. Такутани, М. Судзуки, Н. Фудзита, К. Ходзуми, Там же, 15, 595 (1966); [РЖХ, 1967 реф. 7Г49].
3. К. Buchtela, М. Lesigang-Buchtela, Mikrochim. Acta, № 2, 380 (1967).
4. М. Llsigang-Buchtela, R. Bushtela, там же, № 6, 1164 (1967).
5. E. Wagner, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 93, № 23, 865 (1967); [РЖХ, 1968 реф. 11Г39].
6. Д. С. Гайбакян, С. И. Саградян, ЖАХ, 25, 2386 (1970).

ЗАКИСЬ-ОКИСЬ КОБАЛЬТА КАК КАТАЛИЗАТОР СОЖЖЕНИЯ И ПОГЛОТИТЕЛЬ ОКИСЛОВ СЕРЫ

С. М. АТАШЯН и А. А. АБРАМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 III 1971

Разработан простой и быстрый весовой метод одновременного микроопределения углерода, водорода и серы в органических соединениях. Окислы серы количественно поглощаются закись-окисью кобальта с образованием CoSO_4 .

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 6.

В 1959 году Климовой и Мухиной [1] был предложен метод одновременного и раздельного микроопределения углерода, водорода и серы. Авторы экспериментально установили, что окись кобальта при $400-500^\circ$ поглощает только окислы серы и не поглощает галогенов. Предполагают, что прокаленное при 800° кислородное соединение кобальта соответствует формуле Co_2O_3 . Однако это предположение, по нашему мнению, не оправдывается, поскольку свободная от кристаллизационной воды окись кобальта Co_2O_3 существует только в интервале температур $180-350^\circ$ [2,3].

При повышении температуры и прокаливании до 800° трехокись кобальта переходит в закись-окись кобальта Co_3O_4 [2], устойчивую до 900° . Дальнейшее повышение температуры превращает Co_3O_4 в закись кобальта CoO [3]. Таким образом, упомянутые авторы работали не с окисью, а с закись-окисью кобальта.

Наши предположения подтверждены химическим и рентгеноструктурным анализами (табл. 1).

Как видно из таблицы, только две линии 12 и 13 соответствуют формуле Co_2O_3 , остальные двадцать—закись-окиси кобальта Co_3O_4 .

При объемном определении серы [1] это обстоятельство не имеет существенного значения. При весовом же ее определении уточнение формулы окиси кобальта необходимо для выявления фактора пересчета. Объемный метод определения серы очень трудоемкий и не годится для серийного анализа. Мы предлагаем весовой вариант ее определения, выгодно отличающийся от метода Климовой и Мухиной тем, что он пригоден для серийных анализов.

Для поглощения и последующего количественного весового определения серы нами использована гранулированная закись-окись кобальта (Co_3O_4), помещенная в специальный пришлифованный к трубке для сжигания аппарат и нагреваемая до $400-500^\circ$.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа* поглотителя
окислов серы (закись-окись кобальта)**

№ линий	J	dhkl	№ линий	J	dhkl
1	3	3,12	12	8	1,54***
2	5	2,82	13	9	1,42***
3	4	2,64	14	2	1,35
4	10	2,40	15	3	1,19
5	3	2,30	16	5	1,15
6	3	2,20	17	3	1,14
7	7	1,99	18	3	1,10
8	1	1,80	19	4	1,03
9	5	1,70	20	6	1,01
10	5	1,63	21	2	0,99
11	4	1,56	22	3—4	0,98

* Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории НИГМИ (Ереван).

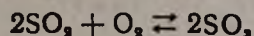
** Условия съемки рентгенограммы порошка № 884: трубка БСВ-4; Fe анод; $D = 57,1$ мм; $d = 0,5$ мм; 38 кВ; 10 мА; экспозиция (h) = 18 часов.

*** Co_2O_3 .

Проведены холостые опыты и сожжены азотсодержащие органические вещества в течение 25 минут при температуре поглотителя 400—500°. После удаления нагревательной печи через поглотительный аппарат пропускался ток кислорода в течение 8—10 минут, аппарат охлаждался и взвешивался на 18-ой минуте. Опыты показали, что поглотительный аппарат с закись-окисью кобальта не меняется в весе, т. е. не поглощает окислов азота (табл. 2). Для определения гигроскопичности Co_2O_3 поглотительный аппарат после холостого опыта взвешивался через каждые пять минут. Изменения веса не наблюдалось, следовательно Co_2O_3 не гигроскопична.

Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях. На основании вышеизложенного можно было ожидать удовлетворительных результатов при сожжении органических соединений, содержащих углерод, водород и серу. В случае серусодержащих органических веществ печь окислительной зоны и аппарат со шлифом должны находиться очень близко друг к другу, т. е. место соединения шлифа должно нагреваться, чтобы в нем не конденсировалась серная кислота, образующаяся при сожжении, по окончании которого маленькую подвижную печь (для сожжения навески) следует придвинуть к печи окислительной зоны и пропустить ток кислорода в течение 5—10 минут для удаления накопившейся в ней серной кислоты. При нагревании окислительной зоны до 950° анализ серусодержащих органи-

ческих соединений можно проводить без платинового катализатора [4] при избытке кислорода. С другой стороны, известно, что при сжигании серосодержащих органических соединений без катализатора с избытком кислорода 93,4% серы переходит в SO_2 , а в присутствии платинового катализатора — только 38% [4]. Отмечается также что в реакции



в присутствии платинового катализатора и кислорода при 400° равновесие полностью сдвинуто вправо. Но Коршун показала [4], что при 950° даже в присутствии платиновых контактов равновесие указанной реакции сильно сдвигается влево. Следовательно, в наших условиях наиболее вероятно окисление серы до SO_2 , в присутствии кислорода реагирующая с закись-окисью кобальта с количественным образованием сульфата кобальта.

Таблица 2

Изменение веса поглотительного аппарата для окислов серы

Условия опыта	Скорость тока кислорода, мл/мин	Продолжительность, мин	Вес поглотительного аппарата для поглощения окислов серы, мг		
			до сжигания	после сжигания	привес
Пропускание кислорода через аппарат с закись-окисью кобальта	20	40	0,350	0,379	+0,029
	30	30	0,379	0,364	-0,015
	30	30	0,517	0,540	+0,023
Температура поглотителя $400-500^\circ$	25	40	0,110	0,129	+0,019
			0,129	0,160	+0,031
			0,160	1,189	+0,029
Пропускание в смеси с кислородом продуктов сжигания сахарозы	20	15	1,134	1,160	+0,026
			1,160	1,179	+0,019
	20	10	1,179	1,154	-0,025
	20	10	1,300	1,329	+0,029
ортодинитробензола			0,413	0,400	-0,013
	25	15	1,214	2,239	+0,025
	30	15	1,239	1,219	-0,020
	20	10	1,410	1,437	+0,027
	20	10	1,344	1,369	+0,025

Привес аппарата с окисью кобальта, как оказалось, полностью соответствует весу SO_3 и, следовательно, фактор пересчета равен

$$\frac{S}{\text{SO}_3} = 0,40049 \approx 0,4005.$$

Для подтверждения правильности выбора этого фактора пересчета были проведены количественные определения серы. Сжигались навески серосодержащего органического вещества (сульфанилиновой кислоты), затем высчитывалось количество поглощенного SO_3 (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что 8,776 мг SO_3 , образовавшиеся от 4 сжиганий, соответствуют 3,51 мг серы. Количество серы вычислено также осаждением. Для этого после анализа содержимое поглотительного ап-

парата обработали водой. На полученный фильтрат действовали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ для осаждения ионов SO_4 . Получили 25,8 мг BaSO_4 , в котором сера составляет 3,56 мг. Как видим, в обоих случаях результат одинаков. Это говорит о том, что окислы серы в присутствии кислорода и окиси кобальта количественно переходят в SO_4^{2-} .

Таблица 3

Анализ сульфанилиновой кислоты. Ток кислорода
20—25 мл/мин

№ опытов	Вещество	Навеска, мг	Привес SO_2 , мг	Найдено S, %
1	Сульфанилиновая к-та	4,685	2,101	18,17
2		4,739	2,155	18,39
3		4,790	2,248	18,87
4	% S=18,53	4,835	2,272	19,00

Количественное образование сульфата двухвалентного кобальта CoSO_4 проверено сожжением элементной серы. Проводилось 10—12 сожжений по 60—70 мг серы. Рентгенометрический анализ поглотителя показал количественное образование CoSO_4 .

Таблица 4

Результаты рентгенометрического (дифрактометрического) анализа поглотителя после сожжения*

№ линии	λ	d	Поглотитель	№ линии	λ	d	Поглотитель
1	42	4,34	CoSO_4	15	31	2,02	CoSO_4 , Co_2O_3
2	73	4,18	CoSO_4	16	44	1,98	CoSO_4
3	57	3,64	CoSO_4	17	44	1,94	CoSO_4
4	100	3,55	CoSO_4	18	26	1,92	CoSO_4
5	39	2,87	Co_2O_3 , Co_2O_4	19	31	1,81	CoSO_4
6	89	2,65	CoSO_4	20	55	1,76	CoSO_4
7	65	2,61	CoSO_4	21	39	1,75	Co_2O_3
8	76	2,46	CoSO_4 , Co_2O_3	22	31	1,66	CoSO_4 , Co_2O_3
9	36	2,37	CoSO_4	23	39	1,55	CoSO_4 , Co_2O_3
10	19	2,32	Co_2O_3 , Co_2O_4	24	50	1,51	CoO
11	44	2,31	CoSO_4	25	50	1,45	CoSO_4
12	31	2,26	CoSO_4	26	44	1,42	Co_2O_3
13	39	2,14	CoO	27	44	1,41	CoSO_4
14	34	2,08	CoSO_4	28	31	1,36	CoSO_4

* Условия съемки: Си-излучение, 200 имп/сек, 7 ма, 23 кв. По данным таблицы, из 28 линий только четыре линии не соответствуют CoSO_4 по той причине, что поглотитель насыщен не полностью.

Таким образом, закись-окись кобальта является не только хорошим катализатором сжигания, но и хорошим поглотителем окислов серы*.

Способ приготовления поглотителя для окислов серы. Используемую нами гранулированную закись-окись кобальта мы получали следующим образом. Углекислый кобальт помещали в фарфоровую чашку, смачивали водой до получения тестообразной массы и пропускали ее через сито № 2. Полученные гранулы сушили в сушильном шкафу, прокаливали в муфельной печи при 800° в течение 3—4 часов. Готовые гранулы хранили в стеклянных банках с резиновой пробкой.

Аппаратура. Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы проводят в приборе, описанном Коршун и Шевелевой [5]. Схема поглотительной системы прибора изображена на рисунке.

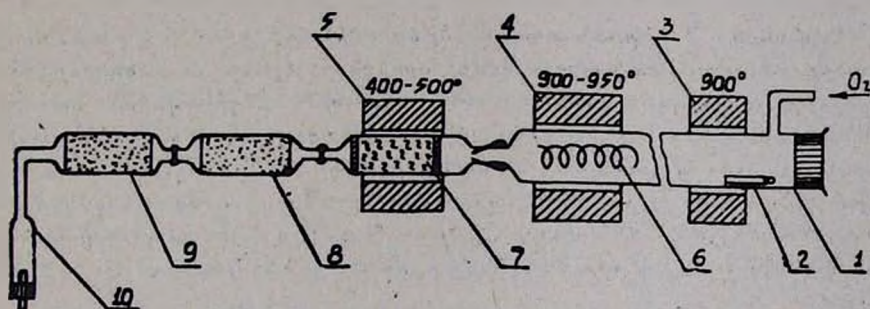


Рис. Схема поглотительных аппаратов для одновременного определения C, H и S: 1 — кварцевая трубка для сжигания; 2 — кварцевый стаканчик для навески; 3, 4, 5 — электропечи; 6 — платиновый контакт; 7 — шлифованный аппарат для поглощения окислов серы; 8, 9 — поглотительные аппараты для воды и двуокси углерода, соответственно; 10 — заключительная трубка с ангидроном.

Методика проведения анализа. Перед началом работы, когда электропечи 3, 4, 5 (рис.) нагреты до нужной температуры, присоединяют аппарат с закись-окисью кобальта посредством шлифа к трубке для сжигания и надевают на него электропечь длиной 11 см, нагретую до $400-500^{\circ}$. Вслед за ним присоединяют поглотительные аппараты для воды и двуокси углерода, а при анализе азотсодержащих соединений между ними помещают поглотители для окислов азота и проводят холостой опыт. Все при аппаратах взвешивают, причем последним — аппарат с закись-окисью кобальта.

Навеску вещества (4—7 мг) в кварцевой пробирке вдвигают в трубку для сжигания на расстояние 5—6 см от электропечи, нагретой до 900° , и сжигают в течение 10 минут при скорости тока кислорода 20—25 мл/мин. Окислы серы поглощаются при $400-500^{\circ}$ Co_2O_3 весом 4,5—5 г. По окончании сжигания отделяют поглотительные аппараты для воды и двуокси углерода, систему продувают кислородом и через 10

* Авторы приносят глубокую благодарность сотруднику НИГМИ Т. М. Арутюняну за помощь в работе.

минут после продувания отделяют аппарат для окислов серы. Аппараты взвешивают; отсчет весов поглотительных аппаратов берут: для воды на 10-ой, для CO_2 на 13-ой и для окислов серы на 16-ой минуте. Анализы некоторых веществ представлены в таблице [6].

ԿՈՐԱԼՏԻ ԵՆԹՕՔՍԻԴ-ՕՔՍԻԴԻՆ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ՄԾՄՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԿԼԱՆԻԶ

Ս. Մ. ԱՔԱՇՏԱՆ և Ա. Ա. ԱՐԲԱԼՍՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կլիմովան և Մուխինան առաջարկել են ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի համատեղ որոշման ժամանակ որպես ծծմբի օքսիդների կլանիչ օգտագործել կոբալտի օքսիդը և կլանումը կատարել $400-500^\circ$ -ում: Հեղինակների կարծիքով 800° -ում ստացված կոբալտի թթվածնային միացությունը համապատասխանում է Co_2O_3 ֆորմուլան: Մեր ուսումնասիրությունները, ինչպես նաև գրականության մեջ եղած տվյալները, հաստատեցին, որ այդ ջերմաստիճանում մենք գործ ունենք ոչ թե Co_2O_3 -ի, այլ Co_3O_4 -ի հետ: Այս հանգամանքը խիստ կարևոր է ծծմբի կշռային որոշման համար, որպեսզի ճշտվի վերահաշվման ֆակտորը:

Մծումքը ծավալային եղանակով որոշելու կլիմովայի և Մուխինայի առաջարկը պահանջում է քարդ տեխնիկա, երկար ժամանակամիջոց և հարմար չէ սերիական անալիզների համար:

Մենք առաջարկում ենք ծծմբի օքսիդները վիանել Co_3O_4 -ով և ծծումքը որոշել կշռային եղանակով: Մծմբի օքսիդները քանակապես փոխարկվում են CoSO_4 -ի, որը ստացված է տեխնիկականությամբ քայլին անալիզով:

Այսպիսով պարզվում է, որ կոբալտի ենթօքսիդ-օքսիդը ոչ միայն այրման լավ կատալիզատոր է, այլև ծծմբի օքսիդների լավագույն կլանիչ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Климова, Г. К. Мухина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2248.
2. С. Duvai, Inorganic Thermogravimetric Analyse, Amsterdam—London—New-York, 1963, p. 337.
3. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Москва, 1952, стр. 606.
4. М. О. Коршун, ЖАХ, 7, 101 (1962).
5. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 7, 104 (1962).
6. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 532 (1965).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.13+546.16

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
И α,γ -ДИХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА

Н. М. АРАКЕЛЯН и С. Е. ИСАБЕКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 XI 1970

Исследованы продукты электрохимического фторирования этиленгликоля и α,γ -дихлоргидрина глицерина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Нами выяснено, что при электрохимическом фторировании этиленгликоля в безводном фтористом водороде образуется фторангидрид трифторуксусной кислоты, а при фторировании α,γ -дихлоргидрина глицерина происходит расщепление С—С-связи и образуется смесь фторангидридов трифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот. В обоих случаях в течение процесса выделяется также некоторое количество смеси низкокипящих фторхлоруглеродов-фреонов.

Экспериментальная часть

Электролитические ванны, примененные для фторирования этиленгликоля и α,γ -дихлоргидрина глицерина, имели конструкцию, подобную описанной ранее [1]. В качестве электродов использовались никелевые пластинки марки Н-1 с межэлектродным расстоянием 1,8 мм. Для этиленгликоля использовалась ванна емкостью 110 мл с полезной анодной поверхностью 2,7 дм², а для α,γ -дихлоргидрина глицерина—электролизер емкостью 400 мл с полезной анодной поверхностью 5,2 дм².

Процессы осуществлялись при напряжении на ваннах 4,7—6,0 в и температуре 15—18°. Остальные параметры электрофторирования (плотность тока, концентрация исходного вещества и т. д.) изменялись в зависимости от характера данного опыта.

Газообразные и низкокипящие жидкие продукты реакции в ходе процесса удалялись из ванны. Пройдя через обратный холодильник (для конденсации и возврата фтористого водорода в ванну) смесь продуктов поступала в ловушки с водой, где фторангидриды кислот гидролизировались в соответствующие кислоты, а фреоны конденсировались в ловушке, охлажденной смесью сухого льда и ацетона (—80°). Выделившиеся Н₂ и F₂O выпускались в атмосферу.

Водные растворы перфторкислот нейтрализовались углекислым натрием, выпаривались досуха, осадок экстрагировался абсолютным этанолом. После отгонки спирта получались натриевые соли перфторкислот. В случае α,γ -дихлоргидрина глицерина получается смесь натриевых солей трифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот. Свободные кислоты получались действием избытка серной кислоты с последующим экстрагированием эфиром [2]. Фракционной перегонкой выделены и идентифицированы трифторуксусная и дифторхлоруксусная кислоты (т. кип. соответственно 71—72° и 118—121°). На выход полученных фторпродуктов влияют условия процесса.

В таблицах 1 и 2 приводятся данные, полученные в разных условиях фторирования органических соединений. Выходы по веществу рассчитаны для натриевых солей перфторкислот.

Таблица 1

Фторирование этиленгликоля. Концентрация исходного вещества 5% об., количество электричества 30 а/час

Плотность тока, а/дм ²	Количество продукта, г	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Количество фторуглеродов, г
1,5	2,5	22,9	11,1	0,6
2,0	3,0	27,5	14,0	0,6
2,8	2,2	20,1	10,2	0,3
3,5	1,0	11,9	6,0	0,4

Таблица 2

Фторирование α,γ -дихлоргидрина глицерина при постоянной плотности тока (2 а/дм²). Количество электричества для трех концентраций соответственно 17,5; 65,4 и 105,0 а/час

Концентр. исходного вещества, % об.	Количество продукта, г	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Количество фторхлоруглеродов, г
1,0	2,2	35,7	16,0	1,6
3,5	6,7	31,5	14,4	7,0
6,0	12,5	30,0	13,8	15,0

Выход по току вычислен, исходя из электрохимического эквивалента (q) и количества электричества, пропущенного в течение всего процесса фторирования.

$$q = \frac{M}{F \cdot n},$$

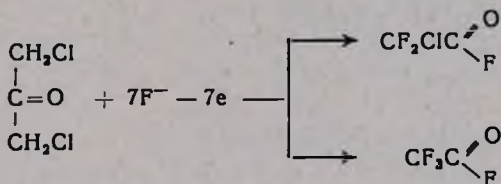
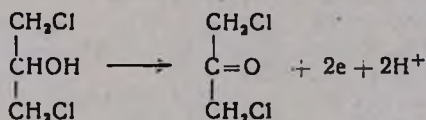
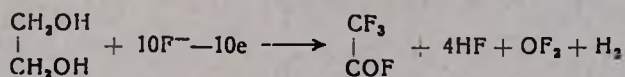
где M — молекулярный вес фторпродукта, F — число Фарадея, n — число электронов, участвующих в реакции.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты элементного анализа, продуктами фторирования этиленгликоля и α,γ -дихлоргидрина глицерина являются фторангидриды трифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот. Помимо основных фторпродуктов, получаются также фторуглероды с очень низкой температурой кипения. Это связано с деструктивными процессами, происходящими часто при электрохимическом фторировании органических соединений [3,4]. Из таблиц видно, что в зависимости от условий процесса и характера исходного соединения, количество деструкционных продуктов изменяется. Натриевые соли перфторкислот идентифицированы также методом ИКС; в спектрах исследуемых веществ обнаружены следующие области поглощения 1650—1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1160—1230 ($\text{C}-\text{F}$), 771 см^{-1} ($\text{C}-\text{Cl}$); $\text{C}-\text{H}$ -связи не обнаружено.

Хроматографическим методом выяснено, что из реакционной среды выделяется до 22 фторуглеродородов, строение которых не изучено.

В заключение можно привести реакции электрохимического фторирования этиленгликоля и α,γ -дихлоргидрина глицерина.



Сначала $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O} \\ | \end{array}$ α,γ -дихлоргидрина глицерина окисляется с отдачей двух электронов до $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$, а потом происходит фторирование с отдачей 7 электронов.

Էթիլենգլիկոլի եվ Գլիցերինի α , γ -դիբրոմիդների էլեկտրոֆիլային ՖՏՈՐՈՒՄԸ

Ն. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Լ Ս. Ե. ԻՍԱԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Էթիլենգլիկոլի էլեկտրաբիմիական ֆտորման ժամանակ ստացվում է տրիֆտորքացախաթթվի ֆտորանհիդրիդ:

Գտնված է, որ հոսանքի խտության տարբեր տիրույթներում առավելագույն ելքը (27,5% ըստ նյութի և 14,0% ըստ հոսանքի), ստացվում է 2 ա/դմ² հոսանքի խտության պայմաններում:

Ուսումնասիրված է գլիցերինի α , γ -դիբրոմիդների էլեկտրաբիմիական ֆտորման պրոցեսն էլեկտրոլիզի տարբեր պայմաններում: Ստացված արդյունքները վերաբերում են այն մասին, որ գլիցերինի α , γ -դիբրոմիդների էլեկտրաբիմիական ֆտորման ժամանակ ստացվում են տրիֆտորքացախաթթվի և դիֆտորբրոմքացախաթթվի ֆտորանհիդրիդներ:

Գտնված է 2 ա/դմ² հոսանքի խտության պայմաններում ելանյութի օպտիմալ կոնցենտրացիան (1%), որի դեպքում ստացվում է առավելագույն ելքը (ըստ նյութի 35,7%, ըստ հոսանքի 16,3%):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Бердон, Дж. Тэтлоу, Усп. хим. фтора, ИЛ, Москва-Ленинград, 1964, стр. 475.
2. Т. Неппе, J. Am. Chem. Soc., 69, 1820 (1947).
3. Дж. Бердон, Дж. Тэтлоу, Усп. хим. фтора, ИЛ, Москва-Ленинград, 1964, стр. 472—520.
4. Пат. США 2,717,871, 1955; [С. А. 49, 15572 (1955)].

УДК 542.952.1+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIX. МИГРАЦИЯ 2-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3-ИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ СТИВЕНСА

А. Т. БАБАЯН, Г. Б. БАГДАСАРЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и Р. Б. МИНАСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 7 12 1970

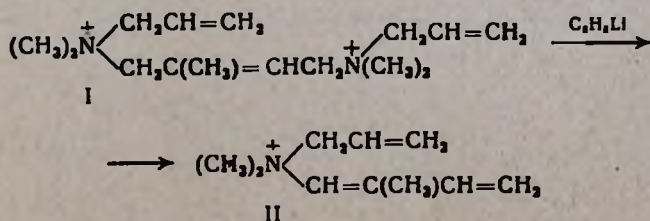
Установлена миграция 2-метилбутадиен-1,3-ильной группы в аммониевом илде при осуществлении стивенсовской перегруппировки под действием фениллития. Библ. ссылки 6.

Ранее было показано, что 1,4-диаммониевые соли с 2-метилбутен-2-иленовым общим радикалом и боковыми группами аллильного типа под действием водной щелочи подвергаются 1,4-отщеплению с промежуточным образованием моноаммониевой соли, претерпевающей реакцию перегруппировки-расщепления [1].

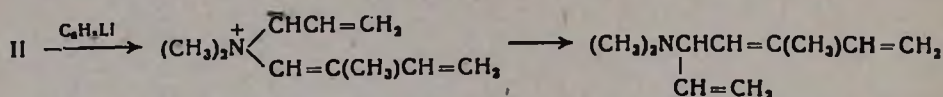
Интересно было выяснить поведение этих солей при взаимодействии с фениллитием.

Взаимодействие бромистой соли 1,4-бис-(диметилаллиламмоний)-2-метилбутена-2 (I) с эфирным раствором фениллития привело к образованию диметиламина, диметилаллиламина, трудноразделимой смеси высококипящих аминов и смеси карбонильных соединений. Повторным фракционированием удалось из смеси аминов выделить небольшое количество (7%) 3-диметиламино-5-метилгептатриена-1,4,6, состав и строение которого установлены данными элементного анализа, молекулярного веса, ИК спектра.

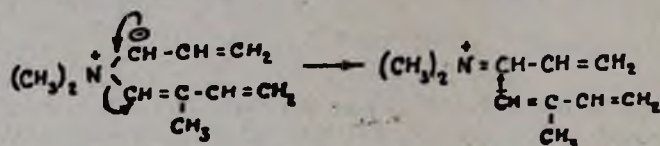
Если принять, что соль I и при взаимодействии с фениллитием сначала подвергается 1,4-отщеплению с образованием моноаммониевой соли II:



тогда образование 3-диметиламино-5-метилгептатриена-1, 4, 6 могло иметь место в результате стивенсовской перегруппировки с миграцией 2-метилбутadiен-1,3-ильной группы к аллильной:

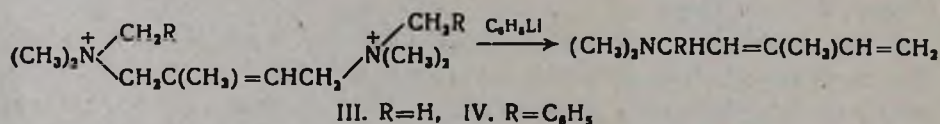


Образование этого соединения, несмотря на низкий выход, нам кажется заслуживающим особого внимания. Насколько нам известно, случаи миграции α,β -непредельной группы в реакции стивенсовской перегруппировки не описаны, а, главное, миграцию α,β -непредельной группы вряд ли можно представить иначе, чем по механизму, предложенному Стивенсом и развитому в последнее время Дженни и Друем [2].



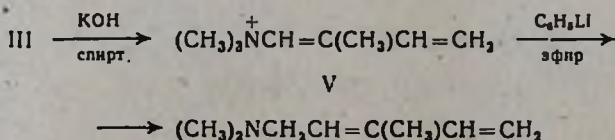
Механизм, предложенный Виттигом [3] и Хаузером [4], здесь маловероятен.

Миграция 2-метил-1,3-бутadiенильной группы наблюдалась нами и при взаимодействии с фениллитием бромистых солей 1,4-бис-(триметиламмоний) (III) и 1,4-бис-(диметилбензиламмоний)-2-метилбутенов-2 (IV). Выход продуктов перегруппировки составил при этом 23 и 17%, соответственно:



Строение соединения, полученного из соли III, было подтверждено встречным синтезом [5].

В подтверждение того, что действительно перегруппировке подвергается не исходная, а промежуточно образующаяся моноаммониевая соль, нами взаимодействием соли III с эквимолекулярным количеством спиртового раствора едкого кали получена моноаммониевая соль V в чистом виде и затем только введена во взаимодействие с фениллитием:



Ожидаемый продукт перегруппировки—1-диметиламино-3-метилпентадиен-2,4 был получен с 30 % выходом.

Попытка вовлечь в эту реакцию хлористый диметилаллил- β -хлор-этиламмоний не увенчалась успехом. В результате взаимодействия с фениллитием были получены ацетилен (60%) и диметилаллиламин.

Экспериментальная часть

Взаимодействие бромистого 1,4-бис-(диметилаллиламмоний)-2-метилбутена-2 (I) с фениллитием. К суспензии 72 г (0,1814 моля) соли I в 60 мл эфира при перемешивании в токе азота постепенно прибавлялось 0,46 моля фениллития в виде свежеприготовленного 1,4 н эфирного раствора. Сразу же наблюдалось сильное саморазогревание реакционной смеси. Перемешивание продолжалось в течение 30 часов, из которых последние 6 часов при температуре кипения эфира. Реакционная смесь гидролизована водой и тщательно экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт раствором соляной кислоты. В солянокислом растворе обратным титрованием найдено 0,28042 моля амина. Подщелочением получено 0,0852 моля (47%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 110° и 0,0357 моля (19,7%) диметиламина, выделенного в виде диметил- β -цианетиламина с т. кип. 165—168°/680 мм и т. пл. пикрата 155°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Трехкратным фракционированием остатка (26,8 г) получено 2 г (7,2%) 3-диметиламино-5-метилгептатриена-1,4,6 с т. кип. 68—72°/17 мм; d_4^{20} 0,8242; n_D^{20} 1,4800; M_{R_D} 52,18, вычислено 50,91. Найдено %: С 79,21; Н 11,23. $C_{10}H_{17}N$. Вычислено %: С 79,47; Н 11,25. М (титрованием) 146, вычислено 151.

По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную группу и систему сопряженных двойных связей (1600, 1630, 3080 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 125—126° (из спирта). Найдено %: С 50,55; Н 5,29; N 14,12. $C_{16}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: С 50,52; Н 5,26; N 14,73. В перегонной колбе осталось 11,6 г омылы. Найдено %: С 79,24; Н 10,91; N 11,92.

Из неаминных продуктов реакции получено 5,3 г широкой фракции карбонилсодержащих веществ, которую нам не удалось разделить ни фракционированием, ни хроматографически.

Все последующие опыты проводились аналогично этому.

Взаимодействие бромистого 1,4-бис-(триметиламмоний)-2-метилбутена-2, (III) с фениллитием. 49,3 г (0,1424 моля) соли III и 0,35 моля фениллития в виде 1 н эфирного раствора перемешивалось в течение 20 часов при температуре кипения эфира. Получено 0,104 моля (73%) триметиламина с т. пл. пикрата 215—216° и 4,1 г (23%) 1-диметиламино-3-метилпентадиена-2,4 с т. кип. 57—58°/24 мм и т. пл. пикрата 118—119° [6]. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

Взаимодействие бромистого 1,4-бис-(диметилбензиламмоний)-2-метилбутена-2 (IV) с фениллитием. 17,6 г (0,035 моля) соли IV и 0,085 моля

фениллития в виде 1 н эфирного раствора перемешивалось в течение 37 часов, из которых последние 22 часа при температуре кипения эфира. Получено 1,9 г (40%) диметилбензиламина с т. кип. $43-44^{\circ}/4$ мм и т. пл. пикрата 92° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено также 0,9 г (18%, считая на вошедшую в реакцию соль) диметил- α -(2-метилбутадиен-2,3-ил)-бензиламина с т. кип. $105-108^{\circ}/4$ мм; d_4^{20} 0,9423; n_D^{20} 1,5381; M_{R_D} 66,72, вычислено 66,28. Найдено %: С 82,43; Н 9,41; N 7,41. $C_{14}H_{19}N$. Вычислено %: С 83,58; Н 9,45; N 6,96. М (титрованием) 202, вычислено 201.

По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную группу и систему сопряженных двойных связей ($1640, 3090$ cm^{-1}).

Пикрат, т. пл. $154-155^{\circ}$ (из эфира). Найдено %: С 55, 73; Н 5,30. $C_{20}H_{22}N_4O_7$. Вычислено %: С 55,81; Н 5,11. Обратно получено 5,3 г (30,1%) исходной соли.

Взаимодействие бромистого триметил(2-метилбутадиен-1,3-ил)аммония (V) с фениллитием. 8,2 г (0,04 моля) соли V и 0,06 моля фениллития в виде 1 н эфирного раствора перемешивалось в течение 20 часов при температуре кипения эфира. Получено 1,5 г (30%) 1-диметиламино-3-метилпентадиена-2,4 с т. кип. $49-50^{\circ}/16$ мм и т. пл. пикрата $118-119^{\circ}$, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие хлористого диметилаллил(β-хлорэтил)аммония с фениллитием. 18,4 г (0,1 моля) соли и 0,4635 моля фениллития в виде 1,28 н эфирного раствора перемешивалось в течение 18 часов, из которых 10 часов при температуре кипения эфира. Титрованием получено 0,09 моля амина. Из этого количества удалось выделить 0,0248 моля (24,8%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 1110° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Оставшаяся часть амина осмолилась. В газометре собрано 1,555 л (60%) ацетилен (характерный красный осадок с раствором Илосвая). Однородность газа показана с помощью ГЖХ.

Специально поставленным опытом показано, что диметилаллиламин остается неизменным на 30% при обработке фениллитием в условиях реакции.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXIX. 2-ՄԵԹԻԼԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-ԻԼ ԿՄԻ ԶԵՂԱՓՈԿԵԼԸ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԿՄԱՎՈՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ և Ռ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ 2-մեթիլբութադիեն-2-իլ ընդհանուր առդիկալ և կողմնային ալիլային տիպի խմբեր պարունակող 1,4-երկրորդային

ամոնիումային աղերը չրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են 1,4-ճեղքման, առաջացնելով միջանկյալ միաշորորդային ամոնիումային աղ, որը ենթարկվում է վերախմբավորման-ճեղքման:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ 1,4-բիս-(դիմեթիլալիլամոնիում)-2-մեթիլբուտեն-2-ի բրոմիդի և ֆենիլիթիումի եթերային լուծույթի փոխազդման ժամանակ միջանկյալ առաջացած միաշորորդային ամոնիումային աղը ենթարկվում է ստիվենսյան վերախմբավորման (տեղափոխվում է 2-մեթիլբուտադիեն-1,3-իլ խումբը), առաջացնելով 3-դիմեթիլամինա-5-մեթիլհեպտադիեն-1,4,6, 2-Մեթիլբուտադիեն-1,3-իլ խմբի տեղափոխություն կատարել է նաև կողմնային բենզիլ-և մեթիլխմբեր պարունակող երկշորորդային ամոնիումային աղերի և ֆենիլիթիումի փոխազդման դեպքում:

Ռեակցիայի ալսպիսի ընթացքը հաստատված է 1,4-բիս-(տրիմեթիլամոնիում)-2-մեթիլ-բուտեն-2-իլ աղի 1,4-ճեղքման միջանկյալ արգասիք հանդիսացող տրիմեթիլ(2-մեթիլբուտադիեն-1,3-իլ) ամոնիում աղի վերախմբավորմամբ:

Ցույց է տրված նաև, որ ֆենիլ և շտեղակալված միներալ խմբերը նշված պայմաններում չեն տեղափոխվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Габаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, 34, 75 (1962).
2. D. E. F. Jenney, Dr. J. Druey, Ang. Chem., 74, 152 (1962).
3. G. Wittig, R. Mangold, G. Felletschn, Lieb. Ann., 560, 116 (1968).
4. C. R. Hauser, S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc., 73, 1437 (1951).
5. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартыросян, Д. В. Григорян, ЖОрХ, 4, 984 (1968).
6. А. Г. Теретьев, А. Н. Кост, ЖОХ, 18, 859 (1946).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Е. ТАТЕВОСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 I 1971

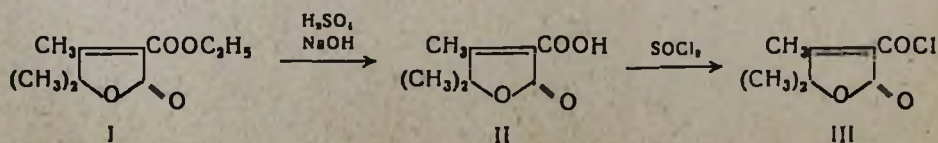
В случае диметиламина и анилина получают соответствующие соли 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов.

Табл. 2. библ. осылок 4.

Как известно, лактонное кольцо способно под действием некоторых реагентов раскрываться с образованием соединений алифатического ряда.

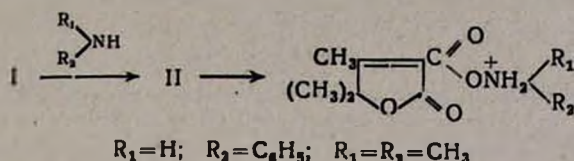
Так, например, β -пропиолактон при взаимодействии с аммиаком, первичными и вторичными аминами дает аминокислоты или амиды соответствующих оксикислот [1]. При действии на 6-алкил-3-карбэтокси- α -пироны аммиака или анилина образуются α -карбэтокси- β -амино-(или ариламино)-алкадиен-2,4-овые кислоты вместо ожидаемых амидов или ариламидов 6-алкил- α -пирон-3-карбоновых кислот—новый тип раскрытия α -пиронового цикла [2].

В данной работе изучалось взаимодействие 3-карбэтокси-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов [3] с аминами. Эти ненасыщенные лактоны реагируют с аммиаком и различными аминами по разному. Так, при их обработке водным раствором аммиака, метиламина, диэтиламина, бензиламина и моноэтанолламина как при комнатной температуре, так и при нагревании, образуются амиды 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов. Строение полученных амидолактонов доказано встречным синтезом. Для этого из 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида кислотным и основным гидролизами получали 3-карбокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид, а из него—хлорангидрид соответствующей лактонокислоты.



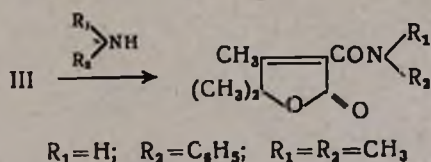
При взаимодействии хлорангидрида с газообразным аммиаком и вышеуказанными аминами в эфирном или бензольном растворах при $-5-0^\circ$ получаются соответствующие амиды.

Получить диметиламид или анилид из водных растворов диметиламина или анилина и эфиролактона нам не удалось. Получаются устойчивые кристаллические вещества, представляющие собой соли анилина или диметиламина и 3-карбокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида. Следовательно, в этих условиях идет гидролиз эфиролактона с образованием кислоты, образующей с аминами соответствующие соли.



Структура полученных солей подтверждена химическим путем. Так, например, при пропускании газообразного диметиламина через бензольный раствор 3-карбокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида образуется кристаллическая соль, константы которой полностью совпадают с данными вышеописанной соли, а смешанная проба депрессии температуры плавления не дает.

Диметиламид и анилид лактонокислоты получили из хлорангидрида 3-карбокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, газообразного диметиламина и соответственно анилина в среде бензола.



Строение полученных амидолактонов и солей лактонокислот подтверждено и спектральными данными. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонового кольца $1756-1754$ и сопряженной двойной связи $1567-1566 \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальная часть

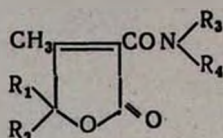
3-Амидокарбонил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид. а) Смесь 6,3 г (0,03 моля) соединения I и 25 мл 25%-ного аммиака оставили при комнатной температуре на 10—15 часов. После удаления воды остаток перекристаллизовали из ксилола и получили 4,2 г (77,9%) амидолактона с т. пл. $125-126^\circ$. Найдено %: N 8,43; 8,45. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: N 8,2.

б) Смесь 3 г соединения I и 25 мл 25%-ного аммиака нагревали до исчезновения маслянистого слоя, затем добавили поташ, экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки высушили над сульфатом натрия.

После удаления растворителя получили 2 г (80%) амидолактона с т. пл. 124,5—126° (из ксилола или смеси воды и спирта). Смешанная проба не дала депрессии температуры плавления с описанным выше продуктом.

Результаты взаимодействия 3-карбэтокси-4-метил-5,5-диалкил-Δ³-бутенолидов с различными аминами приведены в таблице 1.

Таблица 1



Продолжительность реакции 10—15 часов при комнатной температуре

Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄			найденo			вычислено		
						C	H	N	C	H	N
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	67,0	65—66 (из петр. эфира)	58,99 58,94	7,18 7,16	7,75 7,56	59,01	7,10	7,60
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ *	87,0	112—113 (из октана или ацетона)	—	—	6,27 6,32	—	—	6,20
CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OH**	58,2	61—63 (из смеси петр. эфира и бензола)	—	—	6,44 6,52	—	—	6,58
CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅ ***	72,0	86—88 (из петр. эфира)	69,44 69,46	6,75 6,78	5,23 5,17	69,10	6,50	5,40
(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂	H	H	58,0	161—162,5 (из октана)	—	—	6,75 6,77	—	—	6,69
(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂	H	CH ₃	62,0	108—109 (из октана)	—	—	6,32 6,35	—	—	6,20
(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH ₂ OH	70,0	112—113 (из бензола)	61,60 61,66	7,03 7,33	5,55 5,56	61,66	7,51	5,53

* Реакция протекает только при нагревании до 50°.

** При нагревании на водяной бане выход продукта повышается до 67%.

*** Вещество обладает очень приятным цветочным запахом.

3-Карбокси-4,5,5-триметил-Δ³-бутенолид. а) Смесь 8 г эфиrolактона и 20 мл 20%-ного раствора серной кислоты нагревали на водяной бане до исчезновения маслянистого слоя, раствор насытили хлористым аммонием и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки высушили над сульфатом натрия и после удаления растворителя получили 4,5 г (65%) соединения II с т. пл. 112—113° (из толуола). Найдено %: C 56,51; H 5,91. C₈H₁₀O₄. Вычислено %: C 56,47; H 5,92. Лит. данные [4]: т. пл. 112—113° (из смеси бензола и петролейного эфира).

б) Смесь 10 г соединения I и 200 мл 10%-ного раствора едкого натра нагревали 30 минут при температуре 50°. Смесь подкисили и экстрагировали эфиром, эфирные растворы высушили над сульфатом натрия.

После отгонки эфира получили 3,3 г (40%) кислоты с т. пл. 112—113° (из бензола и петролейного эфира).

Хлорангидрид 3-карбокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида. Смесь 7,2 г лактонокислоты и 15 мл хлористого тионила нагревали на водяной бане при 40—45° в течение 4 часов, удалили непрореагировавший хлористый тионил и получили 5 г (71%) хлорангидрида III с т. пл. 66—68° (из смеси бензола и петролейного эфира). Найдено %: Cl 18,8. $C_8H_9O_3Cl$. Вычислено %: Cl 18,7.

Взаимодействие 3-[N-(β -оксиэтил)амидо]-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида с хлористым тионилом. Раствор 4,4 г амида и 5 г хлористого тионила в 8 мл абсолютного бензола кипятили на водяной бане в течение 3—4 часов, удалили растворитель и получили 2,3 г (45%) N-(β -хлорэтил)амидолактона с т. пл. 49—51° (из смеси петролейного эфира и ацетона). Найдено %: Cl 15,40. $C_{10}H_{14}O_3NCl$. Вычислено %: Cl 15,3.

Аналогично из 3,4 г 3-[N-(β -оксиэтил)амидо]-4-метил-5,5-пентаметил- Δ^3 -бутенолида и 3,5 г хлористого тионила получили 1,62 г (51%) соответствующего N-(4-хлорэтил)амидолактона с т. пл. 60—62° (из петролейного эфира). Найдено %: C 57,20; H 6,48; N 5,47. $C_{13}H_{18}O_3NCl$. Вычислено %: C 57,40; H 6,60; N 5,10.

Взаимодействие хлорангидрида III с аммиаком. Раствор 4 г (0,02 моля) хлорангидрида в 10 мл сухого бензола охладили до —5° и медленно, при перемешивании, ввели газообразный аммиак. Затем удалили растворитель и получили 2,9 г (80,8%) амидолактона с т. пл. 124—126° (из ксилола). Депрессии температуры плавления с полученным выше амидом не показывает.

Результаты взаимодействия хлорангидрида лактонокислоты с различными аминами приведены в таблице 2.

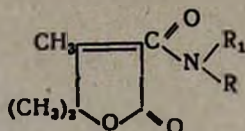
Реакция с диметиламином. а) Из смеси соединения I и 25 мл водного диметиламина получили 4,8 г (73%) кристаллического вещества с т. пл. 124—126° (из толуола), представляющего собой соль лактонокислоты с диметиламином. Найдено %: C 55,61; H 7,94; N 6,86. $C_{10}H_{17}O_4N$. Вычислено %: C 55,7; H 7,8; N 6,5.

б) 2 г соединения II растворили в 20 мл абсолютного бензола, пропустили газообразный диметиламин, выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Получили 1,2 г (53%) вещества с т. пл. 125—126°. Проба смешения с описанным выше соединением не показала депрессии температуры плавления.

в) Из 2 г 3-карбокси-4-метил-5,5-пентаметил- Δ^3 -бутенолида и 10 мл 33%-ного водного диметиламина получили 1,1 г (42%) соли с т. пл. 125—127° (из ксилола). Найдено %: N 5,56. $C_{13}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,48.

Реакция с анилином. Смесь 1,8 г эфиролактона I, 1,2 г анилина и 2—3 капли воды оставили при комнатной температуре на 10—15 часов. После удаления растворителя получили 1,36 г (50%) соли с т. пл. 98—99° (из толуола). Найдено %: C 63,79; H 6,33; N 5,09. $C_{14}H_{17}O_4N$. Вычислено %: C 63,8; H 6,4; N 5,3.

Таблица 2



Температура реакции от 0 до -5° , в растворе сухого бензола или диэтилового эфира

R	R ₁	Выход, %	Т. пл., $^\circ\text{C}$
H	CH ₃	60	64—65 (из петр. эфира)
CH ₃	CH ₃ *	54	91—93 (из смеси петр. эфира и спирта)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	67	112,5—114 (из октана)
H	CH ₃ C ₆ H ₅	52	87,5—88 (из петр. эфира)
H	C ₆ H ₅ **	58	96,5—98 (из петр. эфира)

* Амид получается только этим путем. Найдено %: C 61,01; H 7,58; N 7,20. C₁₀H₁₃O₃N. Вычислено %: C 60,91; H 7,61; N 7,10.

** Амид можно синтезировать только этим методом. Найдено %: C 68,7; H 6,35; N 5,89. C₁₄H₁₅O₃N. Вычислено %: C 68,5; H 6,1; N 5,70.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. 3-ԿԱՐՐԷԹՕՔՍԻ-4-ՄԵԹԻԼ-5,5-ԴԻԱԼԿԻԼ-Δ³-ԲՈՒՏՆԵՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ե. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 3-կարբէթօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների փոխազդումն ամոնիակի և տարբեր ամինների հետ: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում ռեակցիան ընթանում է կարբէթօքսի խմբի հաշվին, լակտոնային օղակի պահպանմամբ: 3-կարբէթօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների ու ամոնիակի, մեթիլամինի, դիէթիլամինի, բենզիլամինի և մոնոէթանոլամինի փոխազդմամբ ինչպես սենյակային ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացնելիս, ստացվում են 3-ամիդա-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդներ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով և սպեկտրային տվյալներով:

Դիմեթիլամինի ու անիլինի հետ 3-կարբէթօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների փոխազդմամբ ստացվում են 3-կարբօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների համապատասխան դիմեթիլամոնիոնային և անիլինային աղերը, որոնց կառուցվածքը նույնպես հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով և սպեկտրային տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Z. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, J. Am. Chem. Soc., **73**, 7, 3168 (1951).
2. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, **28**, 3020 (1958).
3. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, **6**, 962 (1970).
4. Л. А. Павлова, В. В. Белогородский, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, **36**, 1386 (1966).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АРИЛВИНИЛКЕТОНОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Э. С. АВАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Получено 20 V 1970

Изучена радикальная полимеризация фенол-, *p*-толил-, *p*-этилфенил-, *p*-анизил-, *p*-хлорфенил-, 3,4-диметилфенил- и 3-метокси-4-бромфенилвинилкетон в массе и растворе. Выяснено влияние заместителей арилвинилкетон на скорость полимеризации и некоторые свойства полученных полимеров.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Несмотря на большое число исследований в области синтеза арилвинилкетон [1], в литературе почти отсутствуют сведения о полимеризации ядернозамещенных фенилвинилкетон. С целью выяснения влияния различных заместителей в бензольном кольце фенилвинилкетон на процесс полимеризации и свойства полученных полимеров нами предприняты синтез и полимеризация ряда производных фенилвинилкетон общей формулы



где $Ar=C_6H_5$, 4- $CH_3C_6H_4$, 4- $C_2H_5C_6H_4$, 4- $CH_3OC_6H_4$, 4- ClC_6H_4 , 3,4- $(CH_3)_2C_6H_3$ и 3- CH_3O -(4- Br) C_6H_3 .

Синтез указанных мономеров осуществляли конденсацией соответствующих ароматических соединений с хлорангидридом β -хлорпропионовой кислоты в присутствии безводного хлористого алюминия и последующим дегидрохлорированием полученных β -хлорпропиофенонов с помощью безводного ацетата калия. Физико-химические константы синтезированных β -хлорпропиофенонов и арилвинилкетон соответствуют литературным данным [1].

Полимеризацию мономеров проводили как в массе, так и в толуольном растворе в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и перекиси бензоила (ПБ). Результаты блочной полимеризации и некоторые свойства полученных полимеров представлены в таблице 1. Как следует из этой таблицы, очищенные образцы полимеров, полученных в одинаковых условиях, имеют относительно низкие значения температуры стеклования (T_g), величины которых колеблются от 37 до 48°, а значения характеристических вязкостей $[\eta]$ полимеров—0,12—0,48 дл/г. Полимеризация в массе сопровождается сильным гель-эффектом (само-

ускорением) и заканчивается в течение 1 часа с достижением указанных максимальных выходов.

Таблица 1

Полимеризация арилвинилкетонов в массе в присутствии 0,5 мол. % ПБ и ДАК при 80°; продолжительность полимеризации 1 час

Мономер	Выход полимера, %		$[\eta]$, дл/г	T_c , °C
	ПБ	ДАК		
Фенилвинилкетон	70,6	72,9	0,25	41
<i>n</i> -Толлилвинилкетон	80,1	85,3	0,12	48
<i>n</i> -Этилфенилвинилкетон	80,6	85,6	0,27	47
<i>n</i> -Анизилвинилкетон	64,6	65,7	0,43	46
<i>n</i> -Хлорфенилвинилкетон	81,8	79,8	0,20	37
3,4-Диметилфенилвинилкетон	80,6	83,6	0,27	42
3-Метокси-4-бромфенилвинилкетон	40,9	44,3	0,48	44

Изучение способности мономеров к полимеризации проводили dilatометрическим методом в присутствии ДАК в растворе толуола при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров $[M]=1$ моль/л, концентрация ДАК $[J]=1 \times 10^{-3}$ моль/л, температура 80°. Кинетические исследования проведены для фенилвинилкетона (ФВК), *n*-толилвинилкетона (*n*-ТВК), *n*-хлорфенилвинилкетона (*n*-ХФВК) и *n*-анизилвинилкетона (*n*-АВК). Для количественной оценки способности мономеров к полимеризации вычисляли начальные скорости полимеризации при небольших превращениях (3—6%) и эффективные константы скоростей (K). Исходя из последних, вычислены относительные скорости полимеризации мономеров по отношению к фенилвинилкетону (табл. 2). Как и следовало ожидать, электронные эффекты заместителей (CH_3 , CH_3O и Cl) значительно понижают поляризуемость винильной группы ядернозамещенных фенилвинилкетонов и тем самым понижают скорость полимеризации мономеров, образуя ряд:

ФВК > *n*-ТВК > *n*-ХФВК > *n*-АВК.

Таблица 2

Полимеризация арилвинилкетонов

Мономер	$V \cdot 10^4$, моль/л·сек	$K \cdot 10^4$, л/моль·сек	Относительная скорость
Фенилвинилкетон	0,1330	4,208	1,000
<i>n</i> -Толлилвинилкетон	0,0266	0,841	0,200
<i>n</i> -Анизилвинилкетон	0,0100	0,316	0,075
<i>n</i> -Хлорфенилвинилкетон	0,0116	0,367	0,087

Полимеры арилвинилкетонів—белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах.

Полимеризация. Полимеризацию арилвинилкетонів ампульным [2] и дилатометрическим [3] методами проводили, как описано раньше.

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов полимеров в диметилформамиде. Температуру стеклования полимеров определяли на приборе Цетлина [4] при нагрузке $0,34 \text{ кг/см}^2$ экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՇՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ֆենիլ-, պ-տոլիլ-, պ-էթիլֆենիլ-, պ-անիզիլ-, պ-քլորֆենիլ-, 3,4-դիմեթիլֆենիլ-և 3-մեթոքսի-4-քրոմֆենիլվինիլկետոնների ուսդիլակային պոլիմերացումը զանգվածում և լուծույթում, 0,5 մոլ. % ազոբիզոկարապթիլի դինիտրիլի և բենզոնիլի գերօքսիդի ներկայությամբ 80° -ում: Ցույց է տրված, որ սինթեզված պոլիմերներն ունեն համեմատաբար (37 -ից մինչև 48°) ցածր ապակեցման ջերմաստիճաններ:

Ֆենիլվինիլկետոնի (ՖՎԿ), պ-տոլիլվինիլկետոնի (պ-ՏՎԿ), պ-քլորֆենիլվինիլկետոնի (պ-ՔՖՎԿ) և պ-անիզիլվինիլկետոնի (պ-ԱՎԿ) օրինականների վրա, դիապոնոմետրիկ եղանակով ազոբիզոկարապթիլի դինիտրիլի ներկայությամբ, տոլուոլի լուծույթում, ընտրված հաստատուն պայմաններում, ուսումնասիրված է նշված մոնոմերների պոլիմերացումը և ցույց է տրված, որ ըստ պոլիմերացման արագության նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝ ՖՎԿ > պ-ՏՎԿ > պ-ՔՖՎԿ > պ-ԱՎԿ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Profft, F. Runge, A. Jumar, J. prakt. Chem., [4], 1, 57 (1954); H. H. Freedman, Ph. Mason, A. J. Medalla, J. Org. Chem., 23, 76 (1958); А. Я. Якубович, В. В. Разумовский, И. Н. Беляева, ЖОХ, 28, 680 (1958); А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, ЖОХ, 34, 192 (1964).
2. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, Р. А. Степанян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 916 (1969).
3. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., 135, 580 (1971).
4. Б. Л. Цетлиц, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА 2-ХЛОР-3-ФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3 С АКРИЛОВОЙ, МЕТАКРИЛОВОЙ И КОРИЧНОЙ КИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

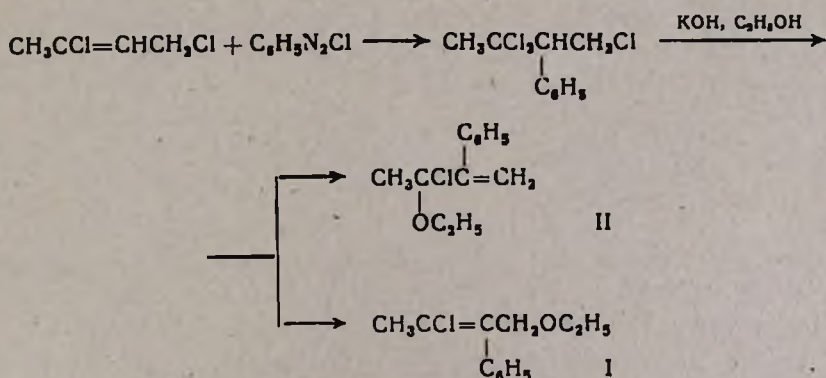
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 10 VI 1970

Показано, что при взаимодействии 1-этоксиг-2-фенил-3-хлорбутена-2 с диенофилами акрилового ряда в присутствии CuCl_2 в первой стадии реакции происходит отщепление молекулы спирта в положении-1,4 в результате чего получается 2-хлор-3-фенилбутадиг-1,3, вступающий во второй стадии в диеновую конденсацию с диенофилами указанного ряда. При этом получают соответствующие кислоты и эфиры 3-хлор-4-фенил- и 1-метил-3-хлор-4-фенилциклогексенового ряда.

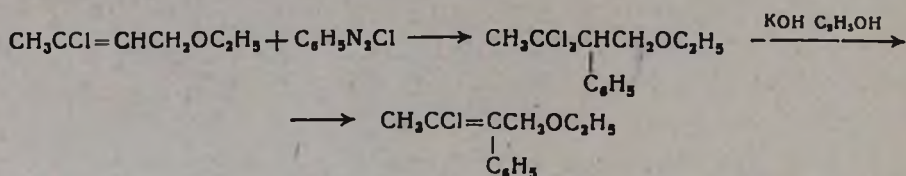
Табл. 1, библи. ссылок 2.

С целью выяснения возможности использования арилхлорбутадиг-нов в диеновом синтезе мы пытались получить 2-хлор-3-фенилбутадиг-1,3 дегидрохлорированием спиртовой щелочью 1,3,3-трихлор-2-фенилбутана. Последний был получен хлорфенилированием 1,3-дихлорбутена-2. В результате дегидрохлорирования с помощью едкого кали в присутствии этилового спирта получен 1-этоксиг-3-хлор-2-фенилбутен-2 (75—80%) с примесью 3-этоксиг-2-фенил-3-хлорбутена-2 (15%).

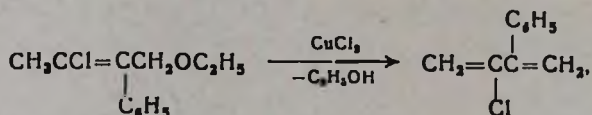


Строение полученного основного эфира было установлено спектрально. В ИК спектре найдены поглощения 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 630 ($\text{C}-\text{Cl}$) и 1955, 1890, 1820, 1720 см^{-1} (монозамещенное бензольное ядро); в ИК спектре второго эфира— 905 ($=\text{CH}_2$), 1150 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 675 ($\text{C}-\text{Cl}$) и 1960, 1890, 1820, 1720 см^{-1} (монозамещенное бензольное ядро).

С целью точного установления структуры полученного эфира поставлен встречный синтез. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 со спиртовой щелочью получен 1-этокс-3-хлорбутен-2 [1], хлорфенилированием последнего — 1-этокс-2-фенил-3,3-дихлорбутан, дегидрохлорированием которого — 1-этокс-2-фенил-3-хлорбутен-2. Константы и данные ИК спектра идентичны с константами эфира I.



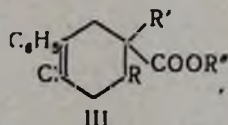
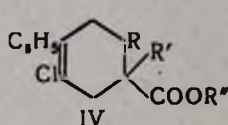
Согласно литературным данным [2], хлоркروتиловые эфиры в щелочной среде при 140—150° отщепляют молекулу спирта с образованием 2-хлорбутадиена. Можно было ожидать, что аналогичное отщепление может происходить и с замещенными хлоркروتиловыми эфирами. Действительно, 1-этокс-3-хлор-2-фенилбутен-2 при нагревании в запаянной ампуле при 190—200° отщепляет молекулу спирта с образованием фенилхлоропрена:



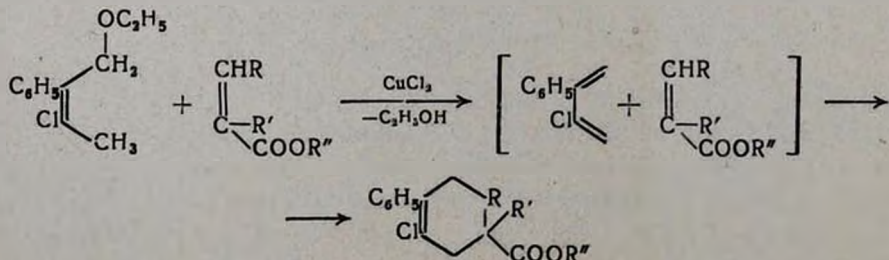
который сразу же полимеризуется даже в присутствии стабилизаторов.

С целью проведения конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена с диенофилами акрилового ряда нами использовался 1-этокс-2-фенил-3-хлорбутен-2. Предполагалось, что в присутствии диенофилов образовавшийся в результате отщепления спирта 2-хлор-3-фенилбутадиен сразу же вступит в диеновую конденсацию, не успев полимеризоваться.

При взаимодействии 2-фенил-3-хлорбутадиена-1,3 с акриловой, метакриловой и коричной кислотами и их эфирами можно было ожидать образования двух изомерных аддуктов:

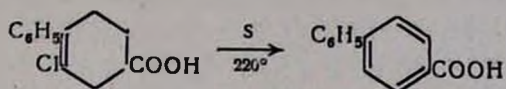


В результате взаимодействия были получены преимущественно продукты с формулой IV:



В ИК спектрах всех продуктов наблюдаются поглощения 1599 (сопряж. $C=C$), 652 ($C-Cl$), 1574—1535 (бензольное кольцо), 1725—1715 cm^{-1} ($C=O$).

Для подтверждения структуры продукт конденсации 1-этокси-2-фенил-3-хлорбутена-2 и акриловой кислоты подвергнут дегидрогенизации и восстановлению, в результате чего получена *p*-фенилбензойная кислота с т. пл. 228—229°, что соответствует литературным данным [2].



Таким образом, в случае конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с несимметричными диенофилами получают *p*-фенилкарбоксильные производные, что указывает на ориентирующую роль фенильного радикала.

Экспериментальная часть

2,2,4-Трихлор-3-фенилбутан. К водно-ацетоновой смеси (180 мл ацетона и 61 мл воды) прибавлено 12,5 г хлористой и 5 г уксуснокислой меди. Затем из капельной воронки прибавлен ацетоновый раствор 1,3-дихлорбутена-2 (30 г дихлорбутена-2 и 120 мл ацетона). При охлаждении реакционной смеси (лед) и интенсивном перемешивании из капельной воронки постепенно прибавлен охлажденный водный раствор фенилхлордиазония, приготовленный из 35 г анилина, 100 мл концентрированной соляной кислоты, 36 г азотистокислого натрия, 76 мл воды и 50 г льда. Температура реакционной смеси поддерживалась около 9°. Перемешивание продолжено до прекращения выделения азота. Продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт слабым раствором щелочи, несколько раз водой и высушен хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 1 мм. Получено 17,7 г (30,5%) 2,2,4-трихлор-3-фенилбутана; т. кип. 98—100°; d_4^{20} 1,2390; n_D^{20} 1,5550; MR_D найдено 60,38, вычислено 59,33. Найдено %: Cl 44,10 43,90. $C_{10}H_{11}Cl_3$. Вычислено %: Cl 44,80.

1-Этокси-2-фенил-3-хлорбутен-2. К раствору 111 г КОН в 20 мл этанола при комнатной температуре прибавлено 15 г 2,2,4-трихлор-3-фенилбутана. При этом температура реакционной смеси повысилась до 70°. Затем смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром; эфирный раствор несколько раз промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 1,5 мм. Получены две фракции. I фракция: т. кип. 76—78°, выход 1,5 г (15%); d_4^{20} 1,0090; n_D^{20} 1,5510; MR_D найдено 59,20; вычислено 58,32. Найдено %: Cl 17,20; 17,41. $C_{12}H_{15}OCl$. Вычислено %: Cl 16,90. II фракция: т. кип. 86—89°, выход 7,5 г (85%); d_4^{20} 1,1060; n_D^{20} 1,5440; MR_D найдено 59,15, вычислено 58,32. Найдено %: Cl 17,35; 17,40. $C_{12}H_{15}OCl$. Вычислено %: Cl 16,90. Общий выход 9 г (68,18%).

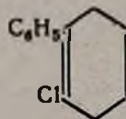
1-Этокси-2-фенил-3,3-дихлорбутан. К водно-ацетоновому раствору (180 мл ацетона, 51 мл воды) прибавлено 12,5 г хлористой меди, затем из капельной воронки—ацетоновый раствор 1-этоксн-3-хлорбутена-2 (30 г 1-этоксн-3-хлорбутена-2 и 120 мл ацетона). При охлаждении реакционной смеси (лед) и интенсивном перемешивании из капельной воронки постепенно прибавлен охлажденный водный раствор фенилхлордиазония, приготовленный из 35 г анилина, 100 мл концентрированной соляной кислоты, 36 г азотистокислого натрия, 76 мл воды и 50 г льда. Перемешивание продолжено до прекращения выделения азота. Продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт слабым раствором щелочи, несколько раз водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 2 мм. Получено 10 г (21,26%) 1-этоксн-2-фенил-3,3-дихлорбутана; т. кип. 93—94°/2 мм; d_4^{20} 1,1660; n_D^{20} 1,5370; M_{RD} найдено 65,392; вычислено 66,090. Найдено %: Cl 27,95; 28,00. $C_{12}H_{16}OCl_2$. Вычислено %: Cl 28,34.

1-Этоксн-2-фенил-3-хлорбутен-2. К нагретому раствору 3,5 г КОН в 7 мл этанола прибавлено 12 г 1-этоксн-2-фенил-3,3-дихлорбутана. После нагревания в течение 1 часа смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен серноокислым натрием и перегнан в вакууме при 2 мм. Получено 6 г (57,8%) 1-этоксн-2-фенил-3-хлорбутена-2; т. кип. 86—89°/2 мм; d_4^{20} 1,1060; n_D^{20} 1,5440; M_{RD} найдено 58,01, вычислено 58,32. Найдено %: Cl 17,39; 17,23. Вычислено %: Cl 16,90.

Бутиловый эфир 3-хлор-4-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты. Смесь 8 г (0,04 моля) 1-этоксн-2-фенил-3-хлорбутена-2, 9 г (0,06 моля) бутилового эфира акриловой кислоты, 0,5 г $SnCl_2$ и 0,2 г гидрохинона в запаянной ампуле нагревалась 38 часов при 190°. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (71,4%) бутилового эфира 3-хлор-4-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты.

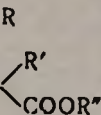
Аналогичным образом были получены остальные кислоты и эфиры 3-хлор-4-фенил- и 1-метил-3-хлор-4-фенилциклогексенового ряда, константы которых приведены в таблице.

п-Фенилбензойная кислота. Смесь 3 г 3-хлор-4-фенилциклогексен-3-карбоновой кислоты и 0,5 г серы нагревалась при 220° 0,5 часа. После охлаждения смесь экстрагирована эфиром, эфирный раствор несколько раз промыт водой и высушен хлористым кальцием. После удаления растворителя получено 1,2 г (48%) п-фенилбензойной кислоты. После перекристаллизации (CCl_4) кристаллы плавнлись при 228—229° (что соответствует литературным данным [2]). Найдено %: С 78,42, 78,50; Н 4,99, 5,0. $C_{13}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 78,63; Н 5,05.



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d ₄ ²⁰
H	H	H	58,1	163—164/1		—
H	H	CH ₃	63,6	143—144/1		1,1591
H	H	C ₂ H ₅	67,0	150—151/1		1,1570
H	H	C ₄ H ₉	71,4	162—163/1		1,1291
H	CH ₃	H	54,9	122—123/1		1,1520
H	CH ₃	C ₂ H ₅	61,3	132—133/1		1,1601
H	CH ₃	C ₄ H ₉	64,0	135—136/1		1,1261
C ₆ H ₅	H	CH ₃	35,5	208—210/1	120—121	—
C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	36,0	230—231/1	132—133	—

Таблица



n_D^{20}	MR _D		Молекулярная формула	Анализ Cl, %	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
—	—	—	C ₁₃ H ₁₃ O ₂ Cl	14,00; 14,30	14,20
1,5550	67,74	66,53	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ Cl	14,20; 14,31	14,00
1,5460	72,18	71,14	C ₁₅ H ₁₇ O ₂ Cl	13,60; 13,82	14,18
1,5390	80,74	80,39	C ₁₇ H ₂₁ O ₂ Cl	12,50; 12,40	12,13
1,5480	67,10	68,69	C ₁₄ H ₁₇ O ₂ Cl	14,59; 14,30	14,01
1,5400	75,05	75,77	C ₁₆ H ₁₉ O ₂ Cl	12,52; 12,50	12,74
1,5220	83,90	84,80	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ Cl	10,59; 10,69	11,03
—	—	—	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ Cl	11,30; 11,56	10,86
—	—	—	C ₂₁ H ₂₁ O ₂ Cl	10,04; 10,01	10,05

ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ, ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹՎԻ, ԴԱՐՁՆԱԹԹՎԻ ՈՒ ՆՐԱՆՑ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ 2-ՔԼՈՐ-3-ՖԵՆԻԼՔՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԴԻԵՆԱՑԻՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ֆ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ք. Մ. ԻՍՓԻՐՅԱՆ Է Վ. Շ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ն Մ

Ցույց է տրված, որ դիենային սինթեզի պայմաններում CuCl_2 -ի ներկայությամբ 1-էթօքսի-2-ֆենիլ-3-քլորբուտեն-2-ից պոկվում է սպիրտի մոլեկուլ, գոյացնելով 2-քլոր-3-ֆենիլբուտան-1,3, որը դիենային կոնդենսացման մեջ է մտնում ալրիլաթթվի շարքի դիենոֆիլների հետ, առաջացնելով 3-քլոր-4-ֆենիլ-ցիկլոհեքսենային շարքի թթուներ և նրանց համապատասխան էսթերներ:

Հաստատված է, որ բոլոր դեպքերում ստացվում են ֆենիլ ռադիկալի նրկատմամբ պ-տեղակալված կարբոնաթթուներ, որը ցույց է տալիս ֆենիլ ռադիկալի գերակշռող հատկությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебanskiй, К. К. Чевичалова, «Синтет. каучук», 6 (1935).
2. Словарь орг. соединений, т. 1, 1022 (1949)..

УДК 541.69+547.554

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

II*. СТРОЕНИЕ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. Л. МНДЖОЯН

Э. А. МАРКАРЯН, Р. А. АЛЕКСАНИЯН, Г. А. ХОРЕНЯН,
 Р. С. БАЛАЯН и Ж. С. АРУСТАМЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 X 1969

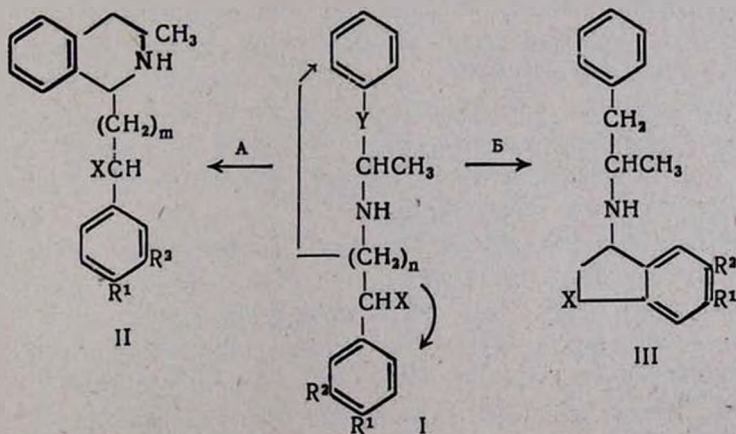
Конденсацией хлорангидридов замещенных фенилуксусных, дифенилпропионовых и дифенилуксусной кислот IV с фенил- и феноксиизопропиламином получены соответствующие амиды V. Восстановлением алюмогидридом лития V превращены в замещенные арилалкиламины I. Циклизацией амидов по Бишлеру-Напиральскому с последующим восстановлением синтезированы производные тетрагидроизохинолина II.

Взаимодействием фенилизопропиламина с соответствующими инданами получены аминокислотные инданы III. Гидрохлориды I, II, III обладают коронарорасширяющими свойствами.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 12.

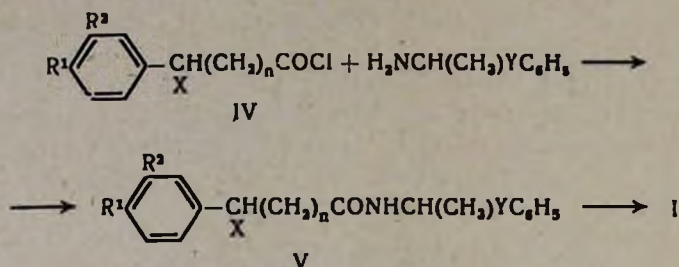
Производные арилалкиламинов представляют значительный интерес для изыскания физиологически активных веществ [1,2], что обусловлено структурным сходством их с биогенными аминами, а также с рядом биологически активных веществ [3,4].

Продолжая исследование [1,2] связи между строением и коронарорасширяющим действием в ряду замещенных арилалкиламинов I, а также веществ, образующихся в результате их превращений по типу А и Б, мы синтезировали соединения с общей структурой I, II, III.



* Сообщение 1 см. [2].

Конденсацией хлорангидридов кислот IV с фенил- или феноксиэтилопропиламином получены кристаллические амиды V, очищенные перекристаллизацией. Чистота амидов проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия. ИК спектры амидов обнаруживают полосы поглощения —C=O— амида при 1645 ± 5 и HN— амида при $3300 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Физико-химические константы амидов приведены в таблице 1.



	X	R ¹	R ²	n	
а	C ₆ H ₅ ,	OCH ₃ ,	OCH ₃ ,	1	Y=CH ₂
б	C ₆ H ₅ ,	H,	H,	0	
в	H,	OCH ₃ ,	H,	0	
г	H,	OCH ₃ ,	OCH ₃ ,	0	
д	Cl,	H,	H,	0	
е	C ₄ H ₉ NO,	H,	H,	0	Y=OCH ₂
ж	C ₆ H ₅ ,	H,	H,	1	
з	Cl,	H,	H,	0	
и	C ₄ H ₉ NO,	H,	H,	0	

Восстановлением алюмогидридом лития (АГЛ) в эфирном растворе амиды V превращены во вторичные амины I, охарактеризованные либо в виде оснований, либо гидрохлоридов (табл. 2).

Хлорпроизводные V (д, е) взаимодействием с морфолином переведены в V (е, и), которые затем восстановлены до соответствующих I (е, и). Взаимодействием I (е, и) с йодистым метилом и последующей обработкой основанием получены N-метилпроизводные.

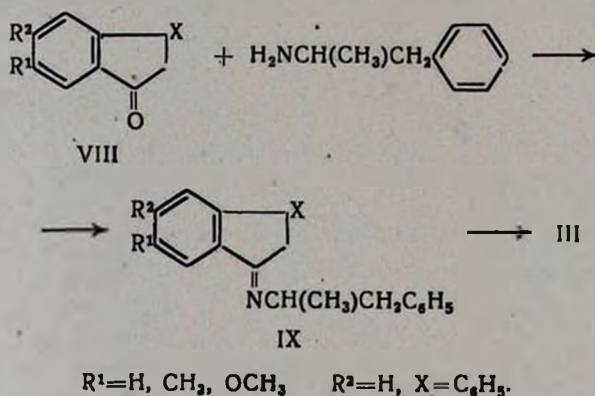
Конечные I хроматографированы на бумаге и в тонком слое окиси алюминия (см. экспериментальную часть). Некоторые физико-химические константы I приведены в таблице 2.

Для синтеза веществ строения II использованы амиды V, циклизированные по Бишлеру-Напиральскому в дигидроизохинолины VI. Восстановлением АГЛ в эфирном растворе VI превращены в 1-арил- и диарилалкил-3-метилтетрагидроизохинолины II; при циклизации необходима абсолютно сухая среда; в противном случае имеет место омыление амида с последующим замыканием дифенилпропионовой кислоты в инданон VII (R=H).

В случае II ($m=1$, $X=C_6H_5$, $R^1=R^2=H$) выделены два изомера с т. пл. 274° и 247° . Второй изомер получается при обработке продукта реакции разбавленной соляной кислотой. ИК спектры обоих изомеров идентичны (см. рис.) и характерны для производных изохинолина [5].

Индивидуальность производных тетрагидроизохинолинов проверена хроматографией (см. экспериментальную часть).

Соединения строения III—производные структуры I, замкнутые по типу Б, синтезированы, исходя из соответствующих инданонов VIII. Иندانоны получены по методу [6,7]. Конденсацией инданонов VIII с фенилизопропиламином выделены кетимины IX, восстановленные до соответствующих III. Вещества выделены и охарактеризованы в виде гидрохлоридов. Чистота продуктов проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия.



Все гидрохлориды испытаны на способность расширять коронарные сосуды по методу Моравица-Цана [7,8]. Результаты приводятся в таблице 4, из которой видно, что введение морфолинового гетероцикла приводит к полной утере коронарорасширяющих свойств. Сильно ослаблены коронарорасширяющие свойства структуры III. Производные же тетрагидроизохинолинов сохраняют высокоактивные свойства, присущие I.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на приборе UR-10 Хажакян-НСМ.

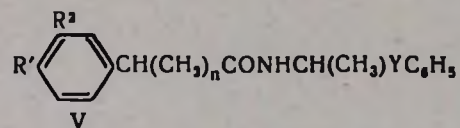
4-Метоксифенил-, 3,4-диметоксифенил- и дифенилуксусная кислоты, соответствующие хлорангидридам IV (а, б, в), получены известными способами [9, 10, 11].

Хлорангидрид 3-(3',4'-диметоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (IVa) синтезирован по описанной нами методике [12].

Феноксизопропиламин получен восстановлением оксима феноксиацетона избытком АГЛ в эфирном растворе [12].

Получение амидов V. А) № 1—6, 8 (табл. 1). К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 80 мл абсолютного бензола прибавляют по каплям 0,1

Таблица 1



№ соеди- нения	X	Y	R ¹	R ²	n	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
									на й д е н о				в ы ч и с л е н о			
									C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
1	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	1	61,2	169—170	C ₂₆ H ₃₀ NO ₃	77,45	6,92	3,71	—	77,12	7,19	3,43	
2	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	0	85,5	124—125	C ₂₃ H ₂₃ NO	83,97	7,29	4,32	—	83,85	7,05	4,25	
3	H	CH ₃	OCH ₃	H	0	95,8	111—113	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	76,51	7,63	4,91	—	76,29	7,46	4,93	
4	H	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	85,2	99—100	C ₁₈ H ₂₃ NO ₃	73,01	7,13	4,53	—	72,81	7,39	4,46	
5	C ₆ H ₅	OCH ₃	H	H	1	94,1	104—105	C ₂₄ H ₂₅ NO ₃	—	—	4,10	—	—	—	3,89	
6	Cl	CH ₃	H	H	0	83,2	83—85	C ₁₇ H ₁₈ NOC1	—	—	5,13	12,19	—	—	5,48	12,32
7	C ₄ H ₉ NO	CH ₃	H	H	0	83,5	141—142	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	—	—	8,47	—	—	—	8,28	—
8	Cl	OCH ₃	H	H	0	95,3	81—82	C ₁₇ H ₁₈ NO ₂ Cl	—	—	4,41	11,63	—	—	4,61	11,67
9	C ₄ H ₉ NO	OCH ₃	H	H	0	85,3	114—115	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	—	—	7,61	—	—	—	7,90	—

моля амина и 0,11 моля пиридина, перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 часа, а затем нагревают на водяной бане в течение 3,5—4 часов. Охлаждают, фильтруют, промывают 3%-ным раствором соляной кислоты, 5%-ным раствором соды, растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из бензола или смеси бензол-петролейный эфир (1:1).

Хроматографирование проводят в тонком слое окиси алюминия второй степени активности с подвижной фазой бензол-ацетон (4:1 или 8:1). Все амиды выявили одно пятно с R_f в пределах 0,50—0,65. ИК

спектр: $\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} - 3310 \pm 10$; $-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} 1640 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Остальные константы приведены в таблице 1.

Б) № 7, 9 (табл. 1). Нагревают раствор 0,1 моля хлорамида V (№ 6, 8) с 0,2 моля морфолина в абсолютном бензоле в течение 10—12 часов. Охлаждают, сушат над прокаленным сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Перекристаллизовывают из смеси бензол-петролейный эфир (1:1).

Восстановление амидов. (№ 10—16). К раствору 0,2 моля АГЛ в 200—250 мл эфира прибавляют по каплям раствор или суспензию 0,1 моля амида в абсолютном эфире, кипятят с обратным холодильником в течение 6—8 часов. Охлаждают, разлагают 10 мл воды, фильтруют, осадок промывают эфиром (120 мл). Эфирные растворы сушат сульфатом, растворитель отгоняют, остаток или перегоняют в вакууме, или, растворив в абсолютном эфире, осаждают гидрохлорид. Константы аминов приведены в таблице 2.

Получение N-метилпроизводных. Эфирный раствор 0,1 моля амина I (№ 15, 16, табл. 2) обрабатывают 0,15 моля йодистого метила, оставляют на 2 суток при комнатной температуре. Растворитель и избыток йодистого метила удаляют, кристаллический остаток растворяют в воде и при охлаждении обрабатывают 10%-ным раствором гидроокиси натрия. Выделившееся основание извлекают эфиром, сушат сульфатом, удаляют эфир и перегоняют в вакууме.

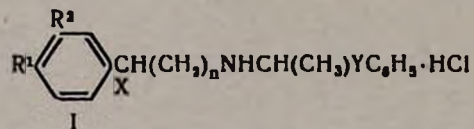
№ 17. N-[(2-Фенил-1-метил)этил]-N-[(2'-фенил-2'-морфолил)-этил]-метиламин. Выход 71,2%; т. кип. 226—280°/2 мм; d_4^{20} 1,0481; n_D^{20} 1,5958; M_{RD} найдено 113,2, вычислено 112,4. Найдено %: С 83,40; Н 8,25; N 3,98. $C_{25}H_{29}NO$. Вычислено %: С 83,52; Н 8,13; N 3,89. Гидрохлорид—аморфное вещество, т. разм. 70°.

№ 18. N-[(2-Фенокси-1-метил)-этил]-N-[(2'-фенил-2'-морфолил)-этил]-N-метиламин. Выход 70,4%; т. кип. 213—215°/2 мм; d_4^{20} 1,0314; n_D^{20} 1,5654; M_{RD} найдено 105,8, вычислено 105,5. Найдено %: С 74,62; Н 8,80; N 7,73. $C_{22}H_{29}N_3O_2$. Вычислено %: С 74,53; Н 8,53; N 7,90. Гидрохлорид разлагается при 75°.

Получение производных тетрагидроизохинолина II (№ 19—23)

А) К раствору 0,025 моля амида V в 60 мл абсолютного толуола прибавляют 6 мл хлорокиси фосфора и 2 г пятиокиси фосфора. Кипятят с об-

Таблица 2



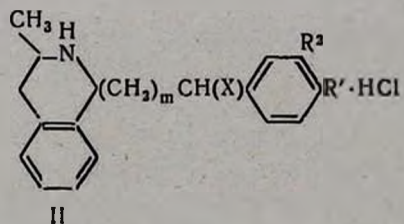
№ соеди- нения	X	Y	R ¹	R ²	n	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
									найденно		вычислено	
									N	Cl	N	Cl
10	C ₆ H ₅	CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	1	62,0	120—121	C ₂₆ H ₃₁ O ₂ N·HCl	3,60	8,23	3,27	7,98
11	C ₆ H ₅	CH ₂	H	H	0	63,4	198—200	C ₂₃ H ₂₃ N·HCl	3,75	11,10	3,78	10,38
12	H	CH ₂	OCH ₃	H	0	52,1	163—164	C ₁₈ H ₂₃ NO·HCl	4,48	11,71	4,57	11,62
13	H	CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	0	56,6	146—148	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ ·HCl	4,49	9,96	4,16	10,55
14	C ₄ H ₈ NO	CH ₂	H	H	0	74,4	98—100*	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O	8,93	—	8,63	—
15	C ₆ H ₅	OCH ₂	H	H	1	76,1	124—126**	C ₂₄ H ₂₇ NO·HCl	3,48	9,61	3,66	9,29
16	C ₄ H ₈ ON	OCH ₂	H	H	0	70,3	76—78***	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂ ·HCl	7,81	9,29	7,43	9,48

* Приведены т. пл. и анализ основания; т. кип. 218—220°/2 мм; гидрохлорид разлагается при 81°.

** Т. кип. 235—7°/2 мм; d₄²⁰ 1,0641; n_D²⁰ 1,5771.

*** Приведена т. пл. основания; т. кип. 210—212°/2 мм, гидрохлорид разлагается при 73°.

Таблица 3



№ соеди- нения	X	m	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
								най д е н о				в ы ч и с л е н о			
								С	Н	Н	Cl	С	Н	Н	Cl
19	C ₆ H ₅	1	H	H	72,3	274—6	C ₂₄ H ₂₅ N · HCl	79,29	7,24	3,80	9,85	79,40	6,89	3,86	9,76
20	C ₆ H ₅	1	H	H	63,5	245—7	C ₂₄ H ₂₅ N · HCl	—	—	4,06	9,61	—	—	3,86	9,76
21	C ₆ H ₅	0	H	H	75,5	219—21	C ₂₃ H ₂₃ N · HCl	—	—	4,23	10,05	—	—	4,00	10,13
22	H	0	OCH ₃	H	88,2	205—207	C ₁₈ H ₂₁ NO · HCl	—	—	4,50	11,72	—	—	4,61	11,66
23	H	0	OCH ₃	OCH ₃	77,4	148—50	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂ · HCl	—	—	4,58	10,98	—	—	4,19	10,62

ратным холодильником 6 часов. Растворитель отгоняют, остаток растигают с эфиром, обрабатывают ледяной водой (15—20 мл), затем при охлаждении (5—6°) прибавляют аммиачную воду до щелочной реакции (рН 11—12) и извлекают эфиром. Сушат над безводным сульфатом, отгоняют растворитель и, прибавив к коричневому маслообразному остатку 30—40 мл абсолютного эфира, прикапывают к 60 мл эфирного раствора АГЛ, содержащего 1,4—1,6 г АГЛ. Перемешивают смесь при комнатной температуре 0,5 часа, затем при кипячении 3,5—4 часа. Разлагают образовавшийся комплекс водой, фильтруют, промывают эфиром и сушат над сернокислым натрием. Отогнав эфир, маслообразный остаток растворяют в 30 мл абсолютного эфира и осаждают гидрохлорид, перекристаллизовывающийся из смеси спирт—эфир (табл. 3).

Б) Для получения диастереоизомерной формы II (№ 20) эксперимент ведут так же, только после отгонки избытка хлорокиси фосфора, обрабатывают водой (15 мл), затем 6—8%-ной соляной кислотой (20 мл). Нагревают при 50—60° для растворения гидрохлорида дигидропроизводного, фильтруют, солянокислый раствор обрабатывают водным аммиаком до рН 11—12, извлекают выделившееся основание эфиром, сушат сульфатом, отогнав растворитель, маслообразный остаток растворяют в абсолютном эфире и восстанавливают как и в предыдущем эксперименте. Выделяют гидрохлорид, перекристаллизовывающийся из смеси спирт—эфир.

Хроматографирование проводилось в тонком слое окиси алюминия с подвижной фазой хлороформ—ацетон (2:1). Пятна проявлялись йодом. R_f в пределах 0,6—0,8. Бумажная хроматография на бумаге Ленинградской фабрики марки «с» в системе бутанол—уксусная кислота—вода (10:1:3) дает большие значения R_f в пределах 0,85±0,5. ИК спектры представлены на рисунке.

Получение производных дигидроиндана III. Спиртовой раствор 0,2 моля соответствующего инданона и 0,2 моля фенамина кипятят 4 часа. Отгоняют в вакууме растворитель и непрореагировавший фенамин. Маслообразный остаток растворяют в эфире и осаждают гидрохлорид кетимина для отделения от исходного инданона. Гидрохлорид отделяют и, разложив 5%-ным раствором щелочи, основание восстанавливают в эфирном растворе 0,3 моля АГЛ. Вещество выделяют в виде гидрохлорида, перекристаллизованного из спирта.

№ 24. Гидрохлорид 1-[N-(1'-метил-2'-фенил)-этиламино]-2-фенил дигидроиндана (III, $R^1=R^2=H$, $X=C_6H_5$). Выход 50%, т. пл. 207—208°. Найдено %: N 4,10; Cl 9,74. $C_{24}H_{23}N \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,84; Cl 9,84.

№ 25. Гидрохлорид 1-[N-(1'-метил-2'-фенил)-этиламино]-2-фенил-6-метилдигидроиндана (III, $R^1=CH_3$, $R^2=CH_3$, $X=C_6H_5$). Выход 30%, т. пл. 101—102°. Найдено %: N 4,02; Cl 9,61. $C_{25}H_{27}N \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,71; Cl 9,48.

№ 26. Гидрохлорид 1-[N-(1'-метил-2'-фенил)-этиламино]-2-фенил-6-метоксидигидроиндана (III, $R^1=H$, $R^2=OCH_3$, $X=C_6H_5$). Выход 60%,

т. пл. 247—248°. Найдено %: N 3,89; Cl 9,46. $C_{23}H_{27}NO \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,56; Cl 9,06.

Таблица 4
Действие гидрохлоридов на коронарные сосуды

№ соединения	Доза, мг/кг	% расширения	Время, мин
10	0,5	50	45
11	0,5	20	30
12	1,0	60	60
13	0,5	50	60
14	1—3	не расширяет	—
15	0,5	50	60
16	1—3	не расширяет	—
17	1—3	.	—
18	1—3	.	—
19	0,1	50	40
20	0,3	30	50
21	0,25	35—40	40
22	0,5	10	20
23	1,0	20	30
24	1,0	10	20
25	1,0	10	20
26	1,0	20	30

Вещества № 23—26 хроматографированы в тонком слое окиси алюминия с подвижной фазой—хлороформ. Пятна проявлялись йодом, $R_f 0,6 \pm 0,03$.

ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

II. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏՆՂԱԿԱՎԱՍԹ ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՈՒ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՐ ԵՎ ՖԻԶԻՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Դ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Գ. Հ. ԽՈՐԵՆՅԱՆ,
Դ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ և Ժ. Ս. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆենիլ-և ֆենոքսիդոպրոպիլամինի հետ տեղակալված ֆենիլքացախաթրթվի, դիֆենիլպրոպիոնաթթվի և դիֆենիլքացախաթթվի (IV) քլորանհիդրիդների կոնդենսումը տալիս է համապատասխան ամիդներ (V): Վերջիններս լիթիումի ալյումինահիդրիդով վերականգնելով փոխարկվում են տեղակալված արիլալիլամինների (I): Բիշլեր-Նապիրալսկու եղանակով ամիդների օդակավորումով և ապա վերականգնումով սինթեզված են տետրահիդրոքինոլինի ածանցյալներ (II):

Ֆենիլիդրոպրոպիլամինի և համապատասխան ինդանոնների փոխադրմամբ ստացված են ինդանի ամինաածանցյալներ (III):

I, II, III միացությունների քլորհիդրատներն օժտված են պսակաձև անոթները լայնացնող հատկություններով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Авт. свид. 203694, 10 VIII 1966, бюлл. № 21.
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
3. М. Д. Машковский, «Лекарственные средства». Изд. «Медицина», Москва, 1, 1967, 233.
4. М. Д. Машковский, «Лекарственные средства», «Изд. «Медицина», Москва, 1, 1967, 381.
5. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, С. С. Василян, ХГС, 1969, 827.
6. P. Pfeiffer, U. U. Roos, J. pr. Chem., 159, 13 (1941).
7. B. B. Corson, J. Org. Chem., 19, 17 (1954).
8. Н. А. Каверина, Фармакология и токсикология, 21, 39 (1958).
9. J. C. Cain, J. L. Simonsen, C. Smith, J. Chem. Soc., 103, 1037 (1913).
10. S. R. Shepard, H. D. Porter, J. F. Hoth, C. K. Simane, J. Org. Chem., 17, 568 (1952).
11. «Синтезы орг. преп.», Сб. 1, Изд. ИЛ, Москва, 1949, стр. 266.
12. А. Л. Мнджоян, Р. Л. Оганесян, Т. Р. Акопян, Л. Г. Хачатрян, Арм. хим. ж., 6, 528 (1970).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVI. ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИДОВ И АМИНОЭФИРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВОГО РЯДА

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. АКОПЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

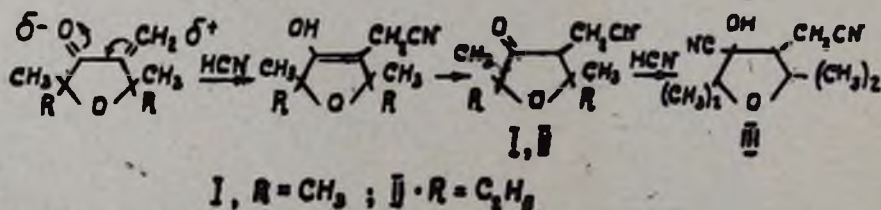
Институт точкой органической химии им. А. Л. Миндзояна
АН Армянской ССР, (Ереван)

Поступило 3 VI 1970

Присоединением синильной кислоты к 4-метилгфуранидонам, полученным аминотиметилированием и последующим расщеплением 2,2,5,5-тетраметил- и 2,5-диметил-2,5-диэтилгфуранидонов-3 [1, 2], синтезированы нитрилы тетрагидрогфуранового ряда, соответствующие тетрагидрогфуранкарбоновые кислоты и некоторые их амиды и амидозифры.

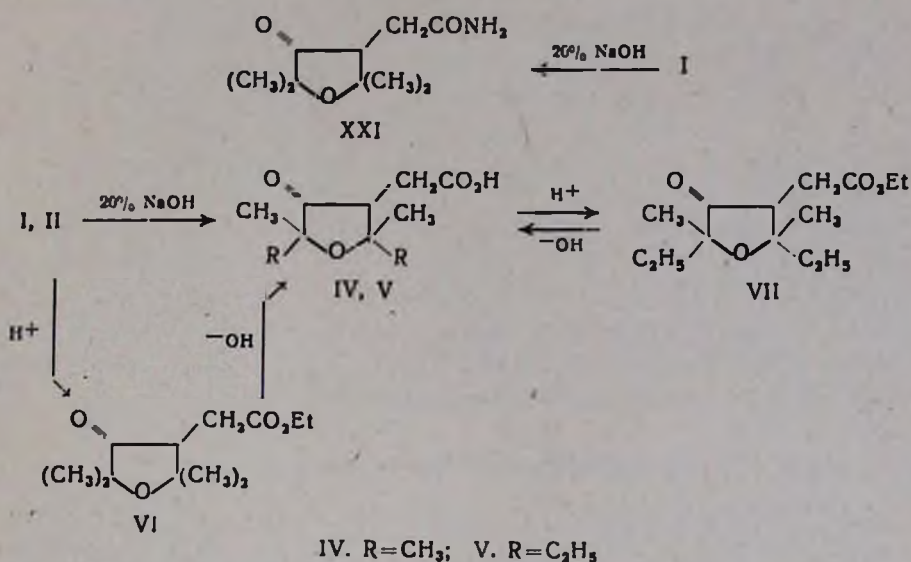
Табл. 1, библ. осылок 2.

В молекулах метиленфуранидонов присутствуют этиленовая и карбонильная двойные связи, которые могут поляризоваться либо в отдельности, либо как единая сопряженная система. С целью получения фурановых нитрилов в настоящей работе мы изучили реакцию присоединения синильной кислоты к метиленфуранидонам. Показано, что эта реакция в кислой среде протекает путем 1,4 присоединения, а продукты присоединения в ходе реакции или перегонки изомеризуются в соответствующие кетонитрилы I, II. Это подтверждено тем, что полученный γ -кетонитрил I в аналогичных условиях, вступая в реакцию с синильной кислотой, образует оксинитрил III. При проведении этой реакции в щелочной среде получен аналогичный результат.

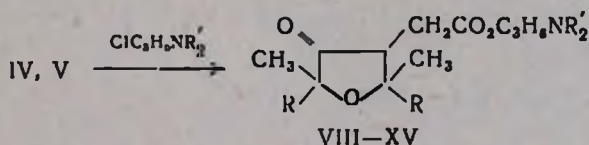


В ИК спектрах I, II обнаружены характерные полосы >C=O (1750 см^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ (2240 см^{-1}) связей; ГЖХ подтверждено получение чистых веществ.

Гидролиз полученных нитрилов протекает легко, причем образование амида как первой стадии этой реакции происходит через 40—45 минут.

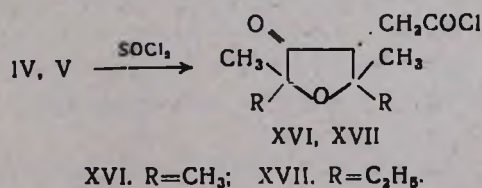


Полученные кислоты IV, V подвергнуты превращениям, подобным превращениям 2,2,5,5-тетраметил- и 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-карбоэтилфуранидонов-3 [1,2], что даст возможность изучить различие в биологической активности аминоэфиров этих кислот.

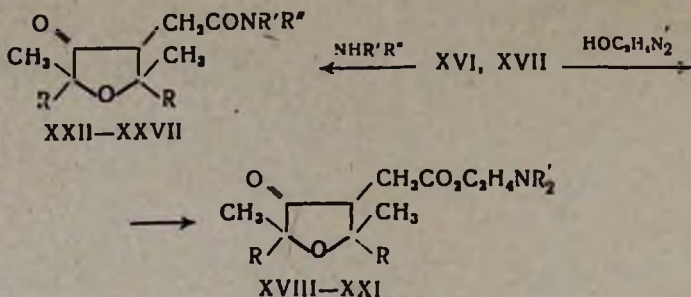


VIII. R=CH₃, R'=CH₃; IX. R=CH₃, R'=C₂H₅; X. R=CH₃, R'=пиперидил;
 XI. R=CH₃, R'=н-С₄H₉; XII. R=C₂H₅, R'=CH₃; XIII. R=C₂H₅, R'=C₂H₅;
 XIV. R=C₂H₅, R'=пиперидил; XV. R=C₂H₅, R'=н-С₄H₉.

При нагревании кетокислот IV, V с хлористым тионом в растворе абсолютного бензола получены хлорангидриды кетокислот XVI, XVII.



Из хлорангидридов известным способом получены аминоэфиры XVIII—XXI и амиды XXII—XXVII.



XVIII. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; XIX. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; XX. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$;
 XXI. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; XXII-XXIV. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 ;
 XXV-XXVI. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, C_2H_5 ; XXVII. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Хлорангидрид кетокислоты XVI с моноаминоэтанолом образует β-кислотный амид кетокислоты XXVII; в ИК спектре обнаружена широкая полоса поглощения ОН-группы ($3200-3600 \text{ см}^{-1}$).

Экспериментальная часть

2,2,5,5-Тетраметил-4-цианметилфуранидон-3 (I). К смеси 7,6 г (0,05 моля) 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 [1], 6,8 г (0,11 моля) ледяной уксусной кислоты и 50 мл этанола при 35° в течение 20 минут добавлено 7,4 г (0,11 моля) цианистого калия, растворенного в 25 мл воды. Смесь нагревалась при той же температуре 5 часов. После отгонки спирта от фильтрата остаток экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. Затем остаток перегнан в вакууме. Получено 5 г (56%) нитрила I. Т. кип. $98^\circ/3 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,0193; M_{R_D} найдено 48,17, вычислено 47,65. Найдено %: С 65,87; Н 8,27; N 8,06. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 66,29; Н 8,28; N 7,83. 2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-цианметилфуранидон-3 (II) получен аналогично из 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-метиленфуранидона-3. Т. кип. $115^\circ/3 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4611; d_4^{20} 1,0060; M_{R_D} найдено 57,00, вычислено 56,88. Найдено %: С 68,80; Н 8,77; N 6,90. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 68,90; Н 9,09; N 6,69.

2,2,5,5-Тетраметил-3-окси-3-циан-4-цианметилтетразидрофуран (III). К смеси 5 г (0,077 моля) цианистого калия, 13 мл воды и 12,7 г (0,07 моля) кетонитрила I при 20° в течение 6 часов в герметичных условиях добавлено 24 г 30%-ного раствора серной кислоты. После 10 часов перемешивания в обыкновенных условиях смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После отгонки эфира получено 9,5 г (65%) белых кристаллов динитрила III, т. пл. 110° (бензол-эфир). Найдено %: С 63,69; Н 8,00; N 13,17. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено %: С 63,46; Н 7,69; N 13,46.

2,2,5,5-Тетраметил-4-карбоксиметилфуранидон-3 (IV). Смесь 24 г (0,13 моля) кетонитрила I и 55 г 20%-ного водного раствора едкого натра нагревалась при перемешивании 14 часов до полного прекращения выделения аммиака. Затем смесь экстрагирована эфиром. Водная часть

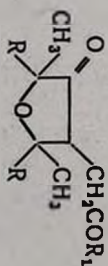
подкислена соляной кислотой до кислой реакции на конго и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 20 г (75%) белых кристаллов; т. пл. 124° (октан-ацетон). Найдено %: С 59,87; Н 7,74. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00. 2,5-Диметил-2,5-диэтил-4-карбоксиметилфуранидон-3 (V) получен аналогичным образом из кетонитрила II. Выход 78%; т. кип. 150°/3 мм; n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 1,0885; MR_D найдено 58,00, вычислено 58,72. Найдено %: С 63,51; Н 9,03. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

Этиловый эфир 2,2,5,5-тетраметил-4-карбоксиметилфуранидона-3 (VI). К 30 мл сухого этанола, насыщенного хлористым водородом, добавлено 5 г кетонитрила I, затем 5 мл воды. Смесь нагревалась при 65—75° в течение 12 часов. Наблюдалось обильное выпадение кристаллов хлористого аммония. После отгонки спирта к смеси добавлено 5 мл воды. Смесь экстрагирована эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,8 г продукта (60%); т. кип. 97°/3 мм; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 1,0209; MR_D найдено 59,09, вычислено 58,72. Найдено %: С 62,92; Н 9,01. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

Этиловый эфир 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-карбоксиметилфуранидона-3 (VII). Смесь 8,3 г (0,04 моля) кетокислоты V, 11,5 г (0,25 моля) абсолютного этанола и 1,5 г концентрированной серной кислоты нагревалась на водяной бане с обратным холодильником в течение 3,5 часов. После отгонки этанола в вакууме смесь экстрагирована эфиром. Экстракт нейтрализован насыщенным водным раствором углекислого калия и высушен сульфатом магния. Получено 7 г (75%) вещества. Т. кип. 115°/3 мм; n_D^{20} 1,4509; d_4^{20} 1,0097; MR_D найдено 68,25, вычислено 67,95. Найдено %: С 65,50; Н 9,42. $C_{14}H_{24}O_4$. Вычислено %: С 65,62; Н 9,37.

Диметиламинопропиловый эфир кетокислоты (VIII). К раствору 6 г (0,03 моля) кетокислоты IV, 3,8 г (0,031 моля) диметиламинопропилхлорида в 65 мл абсолютного ацетона при 36—40° добавлено 9 г сухого углекислого калия. Смесь нагревалась в течение 28 часов при 55°. Фильтрат перегнан в вакууме после отгонки ацетона. Получено 6,1 г (72%) аминоэфира. Остальные аминоэфиры IX—XV получены аналогичным образом. Константы их приведены в таблице.

Хлорангидрид кетокислоты (XVI). К раствору 3,4 г (0,017 моля) кетокислоты IV в 25 мл абсолютного бензола при 55° по каплям в течение 15 минут добавлено 4,2 г (0,035 моля) хлористого тиофила, растворенного в 10 мл абсолютного бензола. Смесь нагревалась в течение 5,5 часов. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г (88%) вещества, т. кип. 86°/4 мм. При стоянии продукт закристаллизовывался, т. пл. 79° (октан). Найдено %: Cl 16,24. $C_{10}H_{16}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,24. Хлорангидрид 2,5-диметил-2,5-диэтил-4-карбоксиметилфуранидона-3 (XVII) получен аналогичным путем. Т. кип. 110°/4 мм; n_D^{20} 1,4807; d_4^{20} 1,1141; MR_D найдено 62,92, вычислено 62,31. Найдено %: Cl 13,97. $C_{12}H_{18}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 14,40.



Таблица

R ₁	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %						Т. пл. ок- салата, °С	Анализ N, %	
							на й д е н о			в ы ч и с л е н о				найденно	вычис- лено
							C	H	N	C	H	N			
OC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	CH ₃	72	130/2	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	1,4560	1,0037	63,01	9,33	5,20	63,15	9,47	4,91	135	3,76	3,73
OC ₃ H ₆ N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	70	169/5,5	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	1,4565	0,9864	65,50	10,10	4,35	65,17	9,90	4,47	111	3,70	3,47
OC ₃ H ₆ N	CH ₃	77	162/1,5	C ₁₂ H ₂₁ NO ₄	1,4682	1,0168	66,88	9,89	4,54	66,46	9,53	4,30	145	3,72	3,37
OC ₃ H ₆ N(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	71	172/1	C ₂₁ H ₂₉ NO ₄	1,4539	0,9515	68,00	10,70	3,66	68,29	10,56	3,79	96	3,47	3,05
OC ₃ H ₄ N(CH ₃) ₂	CH ₃	67	122/2	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄	1,4535	1,0120	61,89	8,89	4,90	62,00	9,22	5,16	136	3,67	3,87
OC ₃ H ₄ N(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	71	137/2	C ₁₈ H ₂₉ NO ₄	1,4565	0,9988	64,62	10,04	5,00	64,21	9,70	4,68	84	3,49	3,59
OC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	70	159,3,5	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	1,4580	0,9955	65,01	10,05	4,13	65,17	9,90	4,47	106	3,62	3,47
OC ₃ H ₆ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	72	158/1,5	C ₁₈ H ₂₃ NO ₄	1,4592	0,9817	66,81	9,95	3,83	66,86	10,26	4,10	99	3,02	3,24
OC ₃ H ₆ N	C ₂ H ₅	75	179/1,5	C ₂₀ H ₂₉ NO ₄	1,4718	1,0078	68,11	9,75	4,12	67,98	9,91	3,96	119	3,09	3,11
OC ₃ H ₄ N(C ₄ H ₉) ₂	C ₂ H ₅	85	195,1,5	C ₂₂ H ₂₃ NO ₄	1,4580	0,9510	69,69	11,05	3,21	69,52	10,83	3,52	85	3,18	2,87
OC ₃ H ₄ N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	70	156/4	C ₁₆ H ₂₉ NO ₄	1,4583	1,0052	64,30	9,90	4,33	64,21	9,70	4,68	119	3,48	3,60
OC ₃ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	63	164,3	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄	1,4570	0,9856	66,17	9,90	4,39	66,05	10,09	4,28	114	3,60	3,35
NH ₂	CH ₃	81	*	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	—	—	60,13	8,71	6,95	60,30	8,54	7,03	—	—	—
N(CH ₃) ₂	CH ₃	80	**	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂	—	—	63,00	9,34	6,51	63,43	9,25	6,16	—	—	—
N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	78	***	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	—	—	66,15	9,66	5,86	65,88	9,80	5,49	—	—	—
NHC ₂ H ₄ OH	CH ₃	60	194/2	C ₁₂ H ₂₁ NO ₄	1,4870	—	59,60	8,93	6,03	59,26	8,64	5,76	—	—	—
N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	68	134/5	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	1,4735	1,0180	65,76	10,01	5,73	65,88	9,80	5,49	—	—	—
N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	88	146/3	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂	1,4708	1,0014	67,74	9,91	5,25	67,84	10,24	4,94	—	—	—

Диметиламиноэтиловый эфир кетокислоты (XVIII). К раствору 6,2 г (0,028 моля) хлорангидрида кетокислоты XVI в 35 мл абсолютного бензола при 10° в течение 15 минут добавлено 5,4 г (0,06 моля) диметиламиноэтанола. Смесь нагревалась в течение 8 часов. После подкисления соляной кислотой бензольный слой отделен от водного. Водная часть нейтрализована, высолена углекислым калием, экстрагирована эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5,1 г (67%) аминоэфира. Другие аминоэфиры XIX—XXI и β -оксиэтиловый амид кетокислоты (XXVII) получены аналогичным образом. Константы приведены в таблице.

N-Диметиламид кетокислоты (XXIII). Через раствор 2 г хлорангидрида XVI в 30 мл абсолютного эфира пропущен ток сухого диметиламина. Сразу выпали белые кристаллы гидрохлорида диметиламина. К смеси добавлено 2—3 мл воды. Раствор нейтрализован и высолен углекислым калием. Смесь тщательно экстрагирована эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира осталось 1,6 г (80%) белых кристаллов амида. Остальные амиды XXII, XXIV—XXVI получены аналогичным образом. Константы приведены в таблице.

Амид 2,2,5,5-тетраметил-4-карбоксиметилфуранидона-3 (XXII). К 6 г 20%-ного водного раствора едкого натра добавлено 2,6 г кетонитрила I. Через 40 минут смесь закристаллизовалась. Извлечение амида осуществлено обычным путем. Т. пл. совпадает с т. пл. амида, полученного вышеописанным путем.

ՀԱՄԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXVI. ՏԵՏՐԱԶԻԴՈՒՄԱՆԱՅԻՆ ԶԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Շ. Լ. ԶԱՂԱԲՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում նկարագրված տեղակալված ֆուրանային շարքի մի քանի կարրոնաթթուների ամինաէսթերների բյուրեղական ածանցյալները նախնական տվյալներով կենսաբանական որոշակի ակտիվություն են ցուցաբերում: Ներկա աշխատանքում սինթեզված են կարրոնաթթվային շղթայում ածխածնի մեկ ատոմով պակաս նույն շարքի միացություններ՝ համապատասխան նիտրիլների հիդրոլիզի միջոցով: Ցույց է տրված, որ 2,2,5,5-տետրամեթիլ- և 2,5-դիմեթիլ-2,5-դիէթիլ-4-ամեթիլեն-3-ֆուրանիդինների հետ ցիանջրածնի ռեակցիան ընթանում է 1,4 միացմամբ, քանի որ ստացվում են բացառապես γ -կետոնիտրիլներ I, II: I-ը միևնույն պայմաններում մաքուր վիճակում ցիանջրածնի հետ ռեակցիայի մեջ մտցվելիս առաջացնում է համապատասխան III օքսիդինիտրիլը: Տետրամեթիլմեթիլենֆուրանիդինը հիմնային պայմաններում չես, որտեղ պետք է տեղի ունենար ցիանհիդրման ռեակցիա, առաջացնում է γ -կետոնիտրիլը:

І և II կետոնիտրիլներից ստացված են համապատասխան IV և V կարրոնաթթուները, իսկ վերջիններից էլ մի շարք ամինաէսթերներ VIII—XV, XVIII—XXI և ամիդներ XXII—XXVII:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. Л. Шахбатьян, Р. А. Акопян, М. М. Вартанян, Арм. хим. ж., 23, 732 (1970).
2. С. А. Вартанян, Р. А. Акопян, Арм. хим. ж., 23, 821 (1970).

УДК 542.91+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XVII. 2-АМИНО-4,6-ДИОКСИ-5-(п-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. А. АРОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и Л. А. ГРИГОРЯН

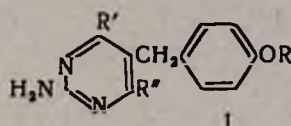
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 XI 1969

Синтезированы 2-амино-4,6-диокси-5-(п-алкоксибензил)пиримидины, переведенные в дихлорпроизводные действием хлорокиси фосфора. Введением последних в реакцию с этилатом натрия, гидратом гидразина и этиленгликолем получены соответствующие монозокси-, моногидразино- и моноэтиленгликолипиримидины.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 4.

В предыдущих сообщениях описаны синтез и некоторые превращения 4,6-дихлор- и 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(п-алкоксибензил)пиримидинов с целью изучения их биологических свойств [1]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена синтезу 2-амино-4,6-замещенных-5-(п-алкоксибензил)пиримидинов с общей формулой:



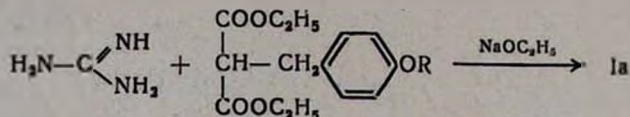
а. $R' = R'' = \text{OH}$; б. $R' = R'' = \text{Cl}$; в. $R' = \text{Cl}$, $R'' = \text{OC}_2\text{H}_5$; г. $R' = \text{Cl}$, $R'' = \text{NHNH}_2$;

д. $R' = \text{Cl}$, $R'' = \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$. $R = \text{CH}_3 \dots \text{изо-C}_4\text{H}_9$

Согласно литературным данным [2], 2,4-диаминопиримидины и конденсированные системы, содержащие 2,4-аминопиримидиновое кольцо, являются антагонистами фолиевой кислоты в некоторых биологических системах, а также обладают рядом интересных биологических свойств. Так, исследование большой группы 2,4,5-аминопиримидинов, синтезированных О'Брином с сотрудниками, показало проявление противолейкемической активности, которая снижается введением заместителей в аминогруппы в положениях 2 и 4. 2,4-Диамино-5-(п-хлорфенил)-6-этилпиримидин (пириметамин, даралприм) применяется как антималярийный препарат [3].

Эти данные побудили нас синтезировать соединения I, в которых присутствие аминогруппы во втором положении дает также возможность перейти к соединениям типа сульфамидных препаратов и к аналогам активного противоопухолевого агента фосфафина — диэтиленгида пиримидин-2-фосфорной кислоты [4].

Исходными веществами для синтеза Ia служили гидрохлорид гуанидина и *n*-алкоксибензилмалоновые эфиры, взаимодействием которых в присутствии трех эквивалентов этилата натрия с 86—91% выходами синтезированы 2-амино-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины:



Важное значение имеют качество абсолютного спирта (спирт должен быть не менее 99,9%) и количество этилата натрия. Проведение реакции с двумя эквивалентами этилата натрия снижает выход 2-аминопиримидинов до 8—10%. 2-Амино-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины представляют собой белые мелкокристаллические вещества с высокими температурами плавления, не растворимые в органических растворителях.

Кипячение Ia в 10-кратном избытке хлорокиси фосфора приводит к замене оксигрупп на хлор. На примере 2-амино-4,6-диокси-5-(*n*-метоксибензил)пиримидина выяснилось, что при нагревании в течение 4—5 часов заменяется одна гидроксильная группа. Наличие OH-группы в продукте реакции подтверждено данными ИК спектра*. В области 3000—3600 см^{-1} имеются три пика, соответствующие группам OH и NH_2 (рис.).

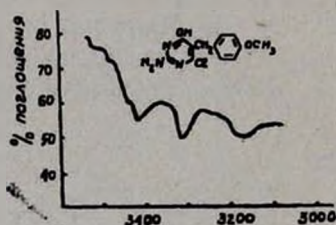
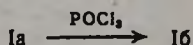


Рис.

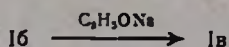
2-Амино-4-окси-6-хлор-5-(*n*-метоксибензил)пиримидин дополнительным нагреванием с хлорокисью фосфора переведен в соответствующий 4,6-дихлорпиримидин. Увеличение продолжительности нагрева до 10—12 часов приводит к синтезу соединений Ib.



Изучены некоторые превращения 2-амино-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов, а именно, взаимодействие с этилатом натрия, гидратом гуанидина и этиленимином.

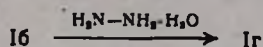
При нагревании Ib с одним эквивалентом этилата натрия один атом хлора замещается эпоксильной группой:

* ИК спектр снят на приборе UR-10 в виде суспензии в вазелиновом масле в лаборатории спектрального анализа Хажакяном.



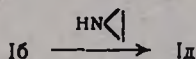
В отличие от 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пири-
мидинов [1], в замещенных пиридинах I6 с применением двух эквива-
лентов этилата натрия и даже нагреванием в автоклаве при 140—150°
не удается заменить два атома хлора. По-видимому, присутствие в 2-по-
ложении аминогруппы понижает подвижность хлора в 4,6-положениях.
2-Амино-4-этокси-6-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины, в основном,
кристаллические вещества, перегоняющиеся в вакууме с разложением.

Взаимодействием I6 с 80%-ным гидратом гидразина в среде этано-
ла получены 2-амино-4-гидразино-6-хлор-5-замещенные пиримидины:



По сравнению с 2-метилмеркапто-4-гидразино-6-хлор-5-(*n*-алкокси-
бензил)пириминами, выходы соединений Iг низкие (40—60%). По-
следние—желтовато-коричневые кристаллы с высокими температурами
плавления, не растворимые в органических растворителях.

Введение I6 в реакцию с этиленимином в присутствии триэтилами-
на в среде диоксана при комнатной температуре в течение 8—9 часов
приводит к замене одного атома хлора этилениминогруппой.



Некоторые этилениминопроизводные ($R=C_3H_7$,... *изо*- C_4H_9) полу-
чаются в виде густых масел, не закристаллизовывающихся и при пере-
гонке в вакууме разлагающихся. В отличие от них, соединения Iд
($R=CH_3$, C_2H_5) представляют собой коричневые гигроскопические кри-
сталлы, растворимые в диоксане.

Экспериментальная часть

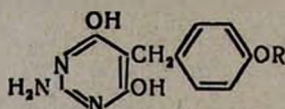
2-Амино-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (Iа). Смесь
этилата натрия [приготовленного из 3,45 г (0,15 г-ат) натрия и 100 мл
абсолютного спирта], 0,05 моля *n*-алкоксибензилмалонового эфира и
4,7 г (0,05 моля) гидрхлорида гуанидина, при перемешивании нагре-
вают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем прибавляют 150 мл
воды и подкисляют уксусной кислотой (рН 4—5). Образовавшийся оса-
док оставляют в холодильнике в течение 3—4 часов.

Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристалли-
зуют из уксусной кислоты (табл. 1).

2-Амино-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (Iб). Смесь
0,02 моля 2-амино-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримина и 18 мл
(0,2 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора кипятят в течение 10—
12 часов, отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме водоструйно-
го насоса, остаток выливают в стакан со льдом и оставляют в холодильнике
4—5 часов. Кристаллы отфильтровывают, нагревают с 25 мл

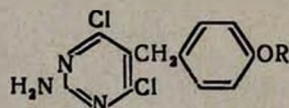
40%-ного водного аммиака в течение 2—3 минут, по охлаждении отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 2).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	86,5	290—292	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	58,46	58,29	5,64	5,29	16,65	16,99
C ₂ H ₅	91,3	284—286	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃	59,30	59,75	6,10	5,78	15,78	16,08
C ₃ H ₇	91,6	286—288	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₃	60,72	61,07	6,14	6,22	15,28	15,26
изо-C ₃ H ₇	90,8	234—236	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	60,68	66,07	6,31	6,22	14,89	15,26
C ₄ H ₉	93,4	289—290	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₃	62,29	62,26	6,99	6,61	14,82	14,48
изо-C ₄ H ₉	90,4	296—298	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₃	61,83	62,26	6,46	6,61	14,80	14,48

Таблица 2



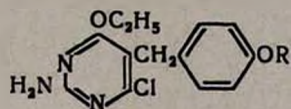
R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	88,8	180—182	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ Cl ₂ O	11,00	11,26	24,70	24,95
C ₂ H ₅	83,3	158—160	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ Cl ₂ O	13,82	14,09	23,56	23,78
C ₃ H ₇	84,6	170—172	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ Cl ₂ O	13,25	13,46	23,00	22,71
изо-C ₃ H ₇	81,5	182—183	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ Cl ₂ O	13,60	13,46	22,53	22,71
C ₄ H ₉	96,1	172—174	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ Cl ₂ O	12,93	12,88	21,80	21,73
изо-C ₄ H ₉	97,1	186—187	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ Cl ₂ O	12,54	12,88	21,49	21,73

2-Амино-4-хлор-6-окси-5-(*p*-метоксибензил)пириимидин. Смесь 5 г (0,02 моля) 2-амино-4,6-диокси-5-(*p*-метоксибензил)пириимидина и 18 мл (0,2 моля) свежеперегнанной хлоракиси фосфора кипятят в течение 4—5 часов. Обработка проводится аналогично предыдущему. Выход 4,1 г (78,8%), т. пл. 215—217°. Найдено %: N 15,89; Cl 13,36. C₁₂H₁₂N₃ClO₂. Вычислено %: N 15,81; Cl 13,34.

2-Амино-4-этокси-6-хлор-5-(*p*-алкоксибензил)пириимидины (Iв). Смесь этилата натрия (приготовленного из 0,28 г (0,012 г-ат) натрия и

50 мл абсолютного спирта], 0,01 моля 2-амино-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиридина нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов. Отфильтровывают осадок, отгоняют спирт, прибавляют 50 мл воды, экстрагируют большим количеством эфира, высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	64,3	108—109	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ Cl	14,53	14,22	11,95	12,03
C ₂ H ₅	56,3	120—121	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ Cl	13,71	13,60	11,79	11,48
C ₃ H ₇ *	43,5	88—89	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ Cl	12,70	13,01	10,60	10,98
изо-C ₃ H ₇	40,4	102—103	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ Cl	13,30	13,01	10,71	10,98
C ₄ H ₉ **	49,5	92—93	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂ Cl	12,30	12,47	10,26	10,53
изо-C ₄ H ₉	50,3	125—126	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂ Cl	12,18	12,47	10,25	10,53

* Т. кип. 227—230°/1 мм.

** Т. кип. 240—242°/1 мм.

2-Амино-4-гидразино-6-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиридины (1г).

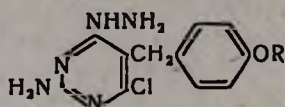
К смеси 0,031 моля 2-амино-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиридина и 20 мл этанола прибавляют 6 мл 80%-ного гидрата гидразина. Реакционную смесь нагревают в течение 3 часов. Затем отфильтровывают кристаллы, промывают этанолом и высушивают. Очистку проводят кипячением в петролейном эфире (табл. 4).

2-Амино-4-этиленимино-6-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиридины (1д).

Смесь 0,005 моля 2-амино-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиридина, 0,86 г (0,02 моля) этиленимида, 2 мл (0,02 моля) триэтиламина и 80 мл абсолютного диоксана оставляют стоять 8—9 часов при комнатной температуре. Отфильтровывают осадок, отгоняют диоксан, а оставшуюся масляобразную массу после многократного промывания петролейным эфиром высушивают в вакуум-эксикаторе в течение 150—160 часов. Выход 2-амино-4-этиленимино-6-хлор-5-(*n*-метоксибензил)пиридина 92,9%, т. пл. 120—121°. Найдено %: N 18,74; Cl 12,64. C₁₄H₁₂ClN₄O. Вычислено %: N 18,92; Cl 12,32.

Выход 2-амино-4-этиленимино-6-хлор-5-(*n*-этоксибензил)пиридина 92,1%, т. пл. 90—91°. Найдено %: N 18,59; Cl 11,92. C₁₅H₁₄ClN₄O. Вычислено %: N 18,56; Cl 11,75.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		Cl	
				найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	50,1	218—220	C ₁₃ H ₁₄ N ₅ ClO	24,71	25,03	12,47	12,68
C ₂ H ₅	55,4	200—202	C ₁₅ H ₁₆ N ₅ ClO	23,93	23,84	11,77	12,07
C ₃ H ₇	55,6	210—211	C ₁₆ H ₁₈ N ₅ ClO	22,90	22,75	11,79	11,51
изо-C ₃ H ₇	54,6	198—199	C ₁₆ H ₁₈ N ₅ ClO	23,01	22,75	11,31	11,51
C ₄ H ₉	41,2	214—215	C ₁₇ H ₂₀ N ₅ ClO	21,99	21,76	10,80	11,01
изо-C ₄ H ₉	60,3	212—213	C ₁₇ H ₂₀ N ₅ ClO	21,45	21,76	11,10	11,01

ՊԵՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XVII. 2-ԱՄԻՆԱ-4,6-ԴԻՕՔՍԻ-5-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆՁԻԼ) ՊԵՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐ Ե ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԴՐԻԿՅԱՆ Ե Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են 2-ամինա-4,6-դիօքսի-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ, որոնք ֆոսֆորի օքսիբլորիդի հետ փոխազդմամբ վեր են ածված դիբլոր-ածանցյալների: Վերջիններից ստացված են մոնոէթօքսի-, մոնոհիդրազինա- և մոնոէթիլենիմինապիրիմիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 341, 401 (1969).
2. D. E. O'Brien, C. Wayne Noell, R. K. Robins, C. C. Cheng, J. Med. Chem., 9, 12 (1966); D. E. O'Brien, C. C. Cheng, J. Med. Chem., 9, 573 (1966); D. E. O'Brien L. P. Weinstock, C. C. Cheng, J. Med. Chem., 11, 387 (1968).
3. P. R. Russell, G. H. Hitchings, J. Am. Chem. Soc., 73, 3763 (1951).
4. А. А. Кропачева, Н. В. Сазанов, ЖОХ, 32, 8796 (1962).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.955+547.314.2

ОБ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ РЕАКЦИИ
 ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В
 В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, С. С. КАЗАЗЯН и И. И. ОГАНЕСЯН

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

Поступило 15 V 1970.

Проведено исследование реакции гидрохлорирования ацетиленов в водных, неводных и смешанных водно-органических растворах хлористой меди. На основании полученных экспериментальных данных и имеющихся литературных сведений сделано предположение об электрофильном характере присоединения хлористого водорода к ацетилену в растворах хлористой меди.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 18.

До настоящего времени нет единого мнения о характере присоединения галогеноводородов, в частности, хлористого водорода к ацетилену и тройной связи вообще.

Одни авторы [1—6] считают, что каталитическое и некаталитическое гидрохлорирование (гидрогалогенирование) является электрофильной реакцией, протекающей по правилу Марковникова с образованием *транс*-продуктов, и начинается с атаки ацетиленового углеводорода H^+ -ионом; к образовавшемуся карбониевому иону или иному промежуточному соединению в дальнейшем присоединяется анион (Cl^- , Br^- , J^-). Другие авторы [7—9], наоборот, считают, что первичным актом реакции является нуклеофильное присоединение аниона, после которого следует присоединение протона.

Известно, что ацетиленовые соединения труднее атакуются электрофилами, чем соответствующие олефины [1,2].

Согласно нашим работам [10—12], скорость реакции гидрохлорирования ацетиленов в солянокислых растворах хлористой меди повышается с увеличением концентрации HCl и H^+ -ионов и падает с увеличением концентрации NH_4Cl и Cl^- -ионов. Аналогичные данные получены и для растворов хлорной ртути [13]. Все это говорит в пользу электрофильности реакции гидрохлорирования. Однако, по данным [7], скорость присоединения галогеноводородов к ацетилену растет в ряду



т. е. с усилением нуклеофильных свойств аниона, вследствие чего делается вывод о нуклеофильности исследуемой реакции.

Для убедительного доказательства электрофильности или нуклеофильности реакции гидрохлорирования (гидрогалогенирования) можно рекомендовать проведение реакции в различных средах, по-разному сольватирующих катионы (H^+) и анионы

(СІ). Сравнение скоростей реакции присоединения HCl к ацетилену в различных средах и даст ответ на поставленный вопрос.

Целью настоящей работы является исследование реакции купрокаталитического гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид в водной и безводных (апротонных) средах для выяснения характера присоединения хлористого водорода к ацетилену.

Обсуждение экспериментальных данных

Исследования проводились в динамических условиях при 60° на установке и по методике, описанной ранее [10]. Анализ продуктов реакции проводился на хроматографах ХЛ-4 и ЛХМ-7А. Растворимость ацетилена в каталитических растворах определялась на собранной нами установке [12].

Были проведены две серии опытов в купрокаталитических водных солянокислых и безводных растворах гидрохлоридов диметилформамида (ДМФ), диметилацетамида (ДМАА) и N-метилпирролидона (N-МП). При постоянной концентрации хлористой меди, хлористого водорода, растворителя и скорости пропускания ацетилена были получены данные, приведенные в таблице.

Таблица

Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от среды (растворителя); $\text{CuCl} - 2,45 \text{ M}$, $\text{HCl} - 10,4 \text{ M}$, скорость пропускания ацетилена 400 л/ч-л .

Среда (растворитель)	% HCl в катализаторе	Растворимость, C_2H_2 , M/л	$W_{\text{вх}}$, M/час
ДМФ · HCl	23—25	0,040	0,057
ДМАА · HCl	—	0,039	0,057
N-МП · HCl	23—24	0,038	0,045
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	24	0,023	0,177

Как видно из таблицы, несмотря на то, что в условиях эксперимента растворимость ацетилена в гидрохлоридах диметилформамида, диметилацетамида и N-метилпирролидона почти в 1,5—2 раза больше, чем в водной соляной кислоте, скорость гидрохлорирования в них примерно в 3—4 раза меньше.

Известно [14, 15], что диметилформамид, диметилацетамид и N-метилпирролидон, являясь апротонными диполярными растворителями, сольватируют катион растворенного вещества лучше, чем анион. Сравнение радиусов анионов и катионов в этих растворителях показывает, что катионы несут на себе большую сольватную оболочку, в то время как анионы не имеют сольватной оболочки. Далее, по данным электропроводности, в диметилформамиде анионы оголены и имеют размеры, сопоставимые с их кристаллографическими радиусами. И, наконец, в диполярных апротонных растворителях анионы (галогены) значительно

более реакционноспособны и являются сильными нуклеофильными агентами, в то время как сольватация протона понижает активность водородного иона.

Исходя из этого, замедление скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в указанных апротонных растворителях можно объяснить только электрофильностью реакции, т. е. она начинается с атаки ацетиленового углерода H^+ -ионом, активность которого в этих растворителях сильно понижена. Если бы реакция начиналась нуклеофильной атакой Cl^- -иона, реакционная способность которого в диметилформамиде, диметилацетамиде и N-метилпирролидоне значительно выше, чем в водных растворах, то скорость реакции в них была бы намного выше, чем в водной среде.

Различие в скоростях присоединения HCl , HBr , HI в водных растворах хлористой меди не противоречит электрофильному механизму, так как общеизвестно, что в ряду $HCl < HBr < HI$ сила кислоты возрастает, а сродство галогенов к протону понижается. Отметим также, что в апротонных растворителях, в противоположность водной среде, наибольшую скорость приобретает присоединение HCl , наименьшую — HI [14].

Вторая серия опытов заключалась в том, что вода в каталитическом растворе постепенно заменялась N-метилпирролидоном. С этой целью применялись крепкая соляная кислота и гидрохлорид N-метилпирролидона, содержащие 35% HCl , что позволяло поддерживать в каталитическом растворе практически постоянную концентрацию хлористого водорода. При постепенной замене в каталитическом растворе воды на N-метилпирролидон (диметилформамид, диметилацетамид) наблюдается прохождение кривой скорости реакции гидрохлорирования ацетилена через максимум, лежащий в области, соответствующей 25% N-MП и 75% H_2O (см. рис.).

Этот факт можно объяснить следующим образом. В солянокислой водной среде активность H^+ -ионов наибольшая. С заменой части воды на N-метилпирролидон вначале происходит повышение растворимости ацетилена в большей степени, чем понижение активности H^+ -ионов (так как воды еще много — 75%), вследствие чего скорость реакции возрастает. Дальнейшее повышение доли N-метилпирролидона в растворе, хотя и приводит к повышению растворимости ацетилена, но с другой стороны, все больше и больше связывает H^+ -ионы, понижая их активность. А так как скорость гидрохлорирования ацетилена в концентрированных растворах прямо пропорциональна квадрату концентрации H^+ -ионов и только первой степени от концентрации растворенного ацетилена, то в общем скорость реакции падает.

Имеются и другие данные, говорящие в пользу электрофильности реакции присоединения хлористого водорода к ацетилену. В частности, Больман [16], Петров [5,6] и другие [17] показывают, что с накоплением ацетиленовых связей в молекуле быстро возрастает скорость нуклеофильного и падает скорость электрофильного присоединения (в

частности, присоединения галогеноводородов) в растворах хлористой меди и в некаталитических средах. В действительности, например, ди-ацетилен гидрохлорируется намного медленнее, чем ацетилен, а тетра-ацетилен практически не гидрохлорируется. Присоединение воды к ацетиленам подчиняется той же закономерности. И весьма примечательно, что гидратации ацетилена приписывают электрофильный механизм [5, 17]. Шестаков [18] предполагает, что в случае гидрогалогенирования и гидратации ацетилена реакцию активируют одни и те же купрокомплексы (в отличие от димеризации).

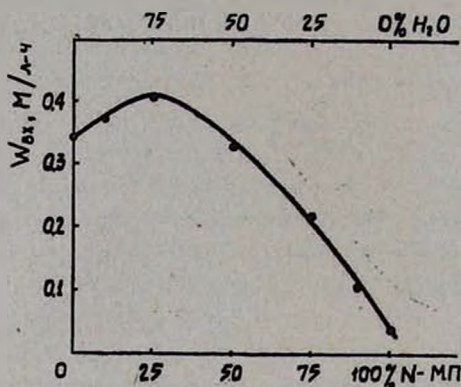


Рис.

Можно попытаться обобщить имеющийся материал по купроката-литическому присоединению галогеноводородов, воды, а также циани-стого водорода к ацетилену с точки зрения электрофильного механизма. Все перечисленные соединения (HCl, HBr, HI, HCN, HON) имеют об-щий катион (H⁺); присоединение их к ацетилену катализируется одни-ми и теми же купрокомплексами. Считают, что купрохлорид не только образует комплексы с ацетиленом, но и повышает электрофильность галогеноводородов [6]. Поэтому можно предполагать, что к активиро-ванному ацетилену сперва присоединяется H⁺-ион с образованием од-ного и того же карбониевого иона (или иного промежуточного соедине-ния с избыточным положительным зарядом), к которому, в зависимости от проводимой реакции, присоединяется тот или иной анион—Cl⁻, Br⁻, J⁻, CN⁻ или OH⁻.

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳԻ ԼՈՒՄԻՆՔՆԵՐՈՒՄ ԱՅՆՏԻԼՆԵՆԻ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԻԿ ԲՆՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ս. ՂԱԶԱԶՅԱՆ Է Ի. Ի. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ա. մ. փ. ռ. փ. ռ. մ.

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնիթորինգի շրային և ապրոտոնային լուծիչ-ների լուծույթներում աղետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ պղնձի մոնոքլորիդի շրային լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի արագությունը 3—4 անգամ ավելի բարձր է, քան ապրոտոնային լուծիչների (դիմեթիլֆորմամիդի, դիմեթիլացետամիդի և N-մեթիլպիրրոլիդինի) լուծույթներում:

Բացատրված է պղնձի մոնոքլորիդի շրային լուծույթներում ռեակցիայի արագություն—ապրոտոնային լուծիչի կոնցենտրացիա կորի էքստրեմալ տեսքը:

Ելնելով փորձնական տվյալներից, արված է եզրակացություն, որ ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան էլեկտրաֆիլ բնույթ ունի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. де ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, Изд. «Мир», Москва, 1968, стр. 250—259.
2. У. Сондерс, Ионные реакции в алифатическом ряду, Изд. «Мир», Москва, 1967, стр. 24—56.
3. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», Москва, 1965, стр. 139, 400—402.
4. R. C. Fahey, Do Jae Lee, J. Am. Chem., Soc., 88, 5555 (1966).
5. А. А. Петров, ЖВХО, 7, 332 (1962).
6. Ю. И. Порфирьева, Л. А. Васильева, Е. С. Турбанова, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 591 (1969).
7. Р. М. Флид, Изв. высш. уч. завед., Хим. и хим. технол., 2, 946 (1959).
8. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», Москва 1968, стр. 145.
9. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 112.
10. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
11. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 434 (1969).
12. Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, И. И. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 193 (1971).
13. А. С. Тарханян, Л. А. Гаспарян, С. С. Казазян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 523 (1969).
14. А. Дж. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963); Quart. Rev., 16, 163 (1962).
15. P. R. Chand, B. R. Sreenathan, Indian J. Chem., 4, 382 (1966); Экспресс. информ., Пром орг. синтез, № 7, 33 (1967).
16. F. Bohlman, Ber., 89, 1281 (1956).
17. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. хим., 32, 509 (1963).
18. Г. Шестаков, Канд. дисс., Москва, МИТХТ (1968).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.252.6+678.744.32+678.744.422

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 АЛЛИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ
 В РАСТВОРЕ

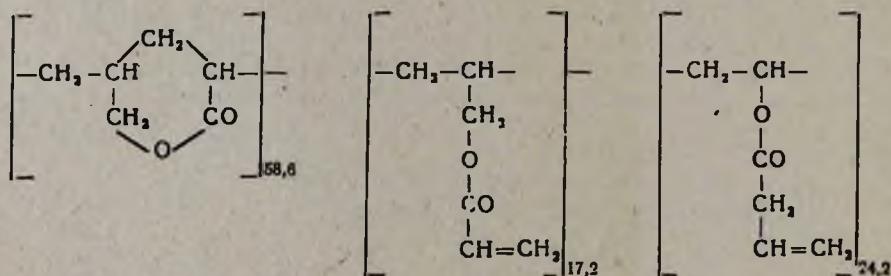
А. Г. САЯДЯН, М. Г. БОЯХЧЯН и Ф. С. КИНОЯН

Ереванский политехнический институт

Поступило 14 XII 1970

В литературе описаны сополимеры аллилакрилата со стиролом [1], и бутилакрилатом [2], полученные анионной полимеризацией в присутствии тонкодиспергированного лития или алкилалюминия. Попытки получить полиаллилакрилат и его сополимеры катионной и радикальной полимеризацией не увенчались успехом. Однако в последние годы появились работы [3] по получению полиаллилакрилата линейно-циклической структуры в присутствии радикальных инициаторов в разбавленных растворах.

Согласно результатам анализов продуктов омыления полиаллилакрилатов, рентгеновским анализом и расшифровкой ИК спектров выведена следующая эмпирическая формула полиаллилакрилатов [4]:



Полиаллилакрилат представляет собой белый порошок с т. разм. 410—440°.

Для выяснения возможности радикальной сополимеризации винилацетата с аллилакрилатом с получением сополимера с высокой температурой размягчения была проведена работа, результат которой излагается в настоящем сообщении.

[illegible]

Экспериментальная часть

Аллилакрилат синтезирован нами этерификацией аллилового спирта акриловой кислотой в присутствии H_2SO_4 и подвергнут вакуум-перегонке; собрана фракция с т. кип. $65-66^\circ/100 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4315; d_4^{20} 0,910. Винацетат подвергнут перегонке и собрана фракция с n_D^{20} 1,3957. Полимеризация проводилась в запаянных ампулах. По истечении определенного времени ампулы вскрывались, полимер осаждался и промывался метанолом, сушка проводилась в атмосфере воздуха. Условия проведения опытов и свойства полученных сополимеров приведены в таблице.

Растворимость полученных сополимеров определялась в различных растворителях (ацетон, бензол, диметилформамид, N-метилпирролидон, этилацетат и др.). Все полученные сополимеры нерастворимы, независимо от условий их получения.

Основываясь на литературных данных [3], показывающих, что главная полимерная цепь полиаллилакрилатов в основном строится за счет «акрильных» двойных связей, а аллильные находятся в боковой цепи полимера, можно предположить, что такая же закономерность характерна и для процессов сополимеризации. Наличие двойных связей в боковой цепи создает предпосылки для инициирования и роста их вследствие вторичных процессов—взаимодействия двойных связей с инициатором и макрорадикалом, отщепления α -водорода аллильной группировки, что и является причиной возникновения трехмерной структуры.

Предположение о наличии двойных аллильных $C=C$ -связей в боковой цепи сополимера, приводящих к сшиванию макромолекул, подтверждается ИК спектральным анализом. Соплимеры винацетат-аллилакрилат, независимо от условий их получения (опыты 2,4,6), дают идентичный ИК спектр, для которого характерны полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы, связанной с аллильной двойной связью в области $1728-1731 \text{ см}^{-1}$, а также колебаниям $\nu_{C=C}$ в области 1693 и ν_{C-H} 3111 см^{-1} .

Согласно полученным данным, даже в сильно разбавленных растворах при небольшом содержании аллилакрилата в мономерной смеси получается сополимер трехмерной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hiroyoshi, F. Setsuko, J. Polym. Sci., 1969, C, № 23, 655; [РЖХим. 6С312 (1970)].
2. Пат. США 3,824,422 (260—80.5); [С. А., 66, 11303 (1967)].
3. Л. Гундин, С. Медведев, Е. Флешер, ЖОХ, 19, 9 (1949); L. Trossarelli, M. Guatta, A. Priola, J. Polym. Sci., B5, № 2, 129 (1967); G. Schulz, M. Marx, H. Hartman, Makromol. Chem., 44—46, 281 (1961); С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. А. Чолахян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 178 (1965).
4. M. Donati, M. Farina, Makromol. Chem., 60, 233 (1963).

УДК 542.91+542.955

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ N-ХЛОРМЕТИЛПИРРОЛИДОНА И N-ХЛОРМЕТИЛКАПРОЛАКТАМА К НЕКОТОРЫМ НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

С. А. ВАРТАНЯН и А. О. ТОСУНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

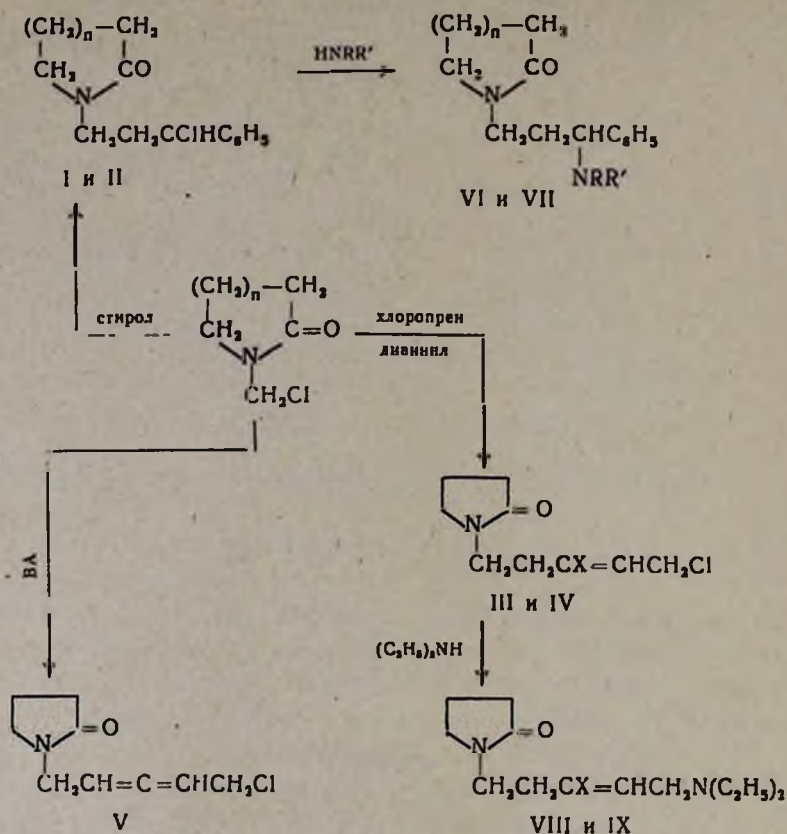
Поступило 30 XII 1970

В течение последних лет в нашей лаборатории были изучены реакции присоединения хлорэфиров к этиленовым, диеновым, винил- и дивинилацетиленовым системам [1]. В литературе отсутствуют данные о присоединении N-хлорметилсодержащих соединений к кратным связям.

В настоящей работе мы впервые попытались осуществить присоединение N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама к стиролу, хлоропрену, дивинилу и винилацетилену с целью синтеза новых аминоксоединений, которые могут быть использованы для получения новых биологически активных соединений. Оказалось, что в присутствии хлористого цинка и хлористого олова N-хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактамы способны присоединяться к упомянутым соединениям с кратными связями. Показано, что присоединение происходит аналогично, но труднее, чем в случае хлорметилэфиров.

Присоединением N-хлорметилпирролидона к стиролу получен N-(2-фенил-3-хлорпропил)пирролидон (I). К хлоропрену N-хлорметилпирролидон присоединяется в положение 1,4 с образованием N-(3,5-дихлор-3-пентенил)пирролидона (III), аналогичным образом к дивинилу с образованием N-(5-хлор-3-пентенил)пирролидона (IV) и к винилацетилену в 1,4-положение, образуя N-(5-хлор-2,3-пентаденил)пирролидон (V).

Аналогично N-хлорметилпирролидону, N-хлорметилкапролактамы присоединяются к стиролу с образованием N-(3-фенил-3-хлорпропил)капролактама (II).



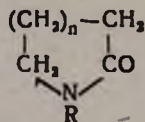
I, $n=1$; II, $n=2$; III, $X=Cl$; IV, $X=H$; VI, $R=R'=CH_3$; VII, $R=R'=C_2H_5$; VIII, $X=Cl$; IX, $X=H$

Взаимодействием диметил- и диэтиламинонов с хлоридами I, III, IV синтезированы соответствующие третичные амины—N-(3-фенил-3-диметиламинопропил)-(VI), N-(3-фенил-3-диэтиламинопропил)-(VII), N-(3-хлор-5-диэтиламино-3-пентенил)-(VIII) и N-(5-диэтиламино-3-пентенил)пирролидоны (IX).

В ИК спектрах аминов VI и VII найдены характерные частоты карбонильной группы (1680 см^{-1}), двойных связей в бензоле ($1600\text{—}1595\text{ см}^{-1}$) и СН-групп бензола (3030 см^{-1}). В хлориде III ($X=Cl$) найдена двойная связь (1610 см^{-1}), а в хлориде V—аленовая группа (1952 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Присоединение N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама к ненасыщенным системам. Смесь 0,1 моля N-хлорметилпирролидона или N-хлорметилкапролактама [2], 0,1 моля соответствующего ненасыщенного соединения, 1 г хлористого цинка в 30 мл сухого бензола перемешивалась в течение 20—30 часов при 20—30°. По окончании реак-



№ соеди- нения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}
I	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5$	62,3	195—197/4	1,5795
II	$n=2$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5$	31,0	202—203/2	1,5665
III	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	31,9	165—167/4	1,5248
IV	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	27,7	160—162/4	1,5160
V	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	27,5	153—155/5	1,5290
VI	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	66,6	192—194/6	1,5780
VII	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$	59,4	199/5	1,5761
VIII	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	61,0	172—174/5	1,5020
IX	$n=1$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	65,0	165—166/4	1,4945

Таблица

Молекулярная формула	А н а л и з, %			
	найдено		вычислено	
	Cl	N	Cl	N
$C_{13}H_{16}ClO$	14,68	5,84	14,94	5,89
$C_{14}H_{18}ClO$	9,98	5,94	10,13	5,56
$C_8H_{13}Cl_2O$	31,64	6,81	31,98	6,30
$C_9H_{14}ClO$	18,51	7,28	18,93	7,47
$C_9H_{13}ClO$	19,18	7,54	19,13	7,54
$C_{15}H_{22}ON_2$		11,40		11,38
$C_{17}H_{26}ON_2$		9,89		10,22
$C_{13}H_{23}ClON_2$	13,64	11,00	13,73	10,83
$C_{13}H_{24}ON_2$		12,01		12,50

ции смесь промывалась водой, высушивалась сульфатом магния. После удаления растворителя получены соответствующие продукты присоединения I—V, константы и выходы которых приведены в таблице. В случае применения хлористого олова выходы продуктов ниже.

Получение третичных аминов (VI—IX). Смесь 0,05 моля хлорида и 0,1 моля соответствующего амина взбалтывалась в течение 10—20 часов. После соответствующей обработки [1] выделены амины VI—IX. Константы и выходы аминов приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Усп. хим., 34, 637 (1965).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 762; 1959, 901.

УДК 542.91+546.28;

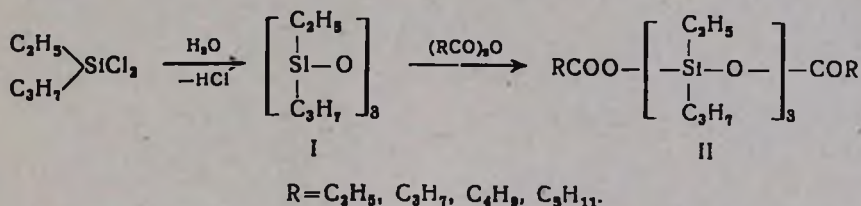
СИНТЕЗ α,ω -ДИ(АЦИЛОКСИ)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

М. О. МЕЛИКЯН, Д. А. ТЕРГАЗАРОВА, М. М. ВАРТАНЯН и Н. Н. МЕЛКУМЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1970

В продолжение ранее начатой работы по синтезу α,ω -ди(ацилокси)полиорганосилоксанов [1] в настоящем сообщении нами описывается синтез α,ω -ди(ацилокси)триэтилтрипропилтрисилоксанов по схеме:



Выходы, некоторые физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице.

Экспериментальная часть

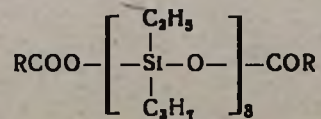
Исходный триэтилтрипропилциклотрисилоксан I получен гидролизом этилпропилдихлорсилаана [2].

α,ω -ди(Ацилокси)триэтилтрипропилтрисилоксаны (II, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}$). Перемешиваемая смесь 0,05 моля триэтилтрипропилциклотрисилоксана I, 0,05 моля ангидрида одноосновной карбоновой кислоты и 0,37 г обезвоженного ZnCl_2 нагревалась с обратным холодильником при 100° 6 часов. После отгонки не вступивших в реакцию гексаалкилциклотрисилоксана и ангидрида кислоты продукт перегонялся в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. О. Меликян, Д. А. Тергазарова, Арм. хим. ж., 22, 82 (1969); М. О. Меликян, Д. А. Тергазарова, М. М. Вартанян, там же, 23, 74 (1970).
2. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов, Арм. хим. ж., 21, 317 (1968).

Таблица



R	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Выход, %	А н а л и з, %					
					найде- но	вычислено		С		Н		N	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
C ₂ H ₅	150/0,1	C ₂₁ H ₄₀ O ₈ Si ₃	1,4334	0,9650	129,07	129,27	37,40	52,36	52,67	9,95	9,67	17,53	17,59
C ₃ H ₇	155/0,1	C ₂₃ H ₅₀ O ₈ Si ₃	1,4352	0,9553	138,53	138,52	39,40	54,71	54,50	10,13	9,94	16,31	16,62
C ₄ H ₉	172—174/0,1	C ₂₅ H ₅₄ O ₈ Si ₃	1,4370	0,9485	147,77	147,79	39,84	56,13	56,09	10,35	10,17	15,70	15,75
C ₅ H ₁₁	188—190/0,1	C ₂₇ H ₅₈ O ₈ Si ₃	1,4390	0,9424	157,13	157,05	40,44	57,43	57,59	10,34	10,38	14,85	14,96

УДК 542.952.1+546.27

Поступило 14 XII 1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

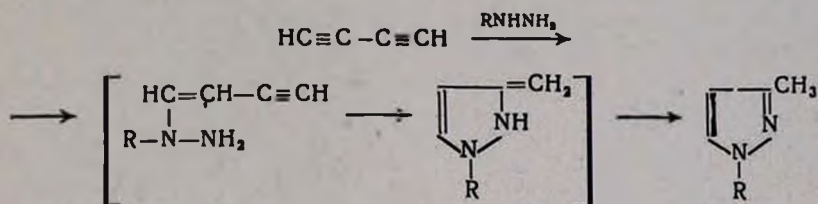
1. H. Meerwein, H. Allendörfer, F. Beckmann, Fr. Kunert, H. Moerschel, F. Paucik, K. L. Wunderlich, *Ang. Chem.*, **70**, 211 (1958).
2. R. Damico, C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.*, **31**, 1607 (1966).

УДК 542.91+547.722

КОНДЕНСАЦИЯ АЛКИЛГИДРАЗИНОВ С ДИАЦЕТИЛЕНОМ

Ранее нами была найдена реакция циклизации диацетиленовых соединений с помощью гидразингидрата с образованием 3,5-замещенных пиразолов [1].

При исследовании конденсации безводных алкилгидразинов с диацетиленом оказалось, что реакция направляется исключительно в сторону образования 1,3-диалкилпиразолов. Надо полагать, что первоначальное присоединение алкилгидразинов к крайнему углеродному атому диацетилена происходит за счет NH-группы монозамещенного гидразина по схеме:



В отличие от принятого механизма, в случае присоединения алкилгидразинов к диацетилену по первичной NH₂-группе должны были образоваться 1-алкил-5-метилпиразолы. Однако при взаимодействии газообразного диацетилена с метил-, этил- и β-оксиэтилгидразинами при комнатной температуре с выходом 60—70% были получены соответствующие 1-алкил-3-метилпиразолы, индивидуальная чистота которых подтверждена методом хроматографии в тонком слое окиси алюминия (II степени активности).

1,3-Диметилпиразол, т. кип. 138—139°/680 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,9483; R_f 0,51 (хлороформ—бензол, 1:1). Пикрат, т. пл. 135—136° (из этанола).

1-Этил-3-метилпиразол, т. кип. 150°/680 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 0,9311; R_f 0,45 (хлороформ—бензол, 1:1). Пикрат, т. пл. 114° (из этанола). Найденные константы обоих пиразолов довольно близко совпали с литературными данными [2], их пикраты были идентифицированы также пробой смешения.

1-(β-Оксиэтил)-3-метилпиразол, т. кип. 100°/3 мм; n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 1,0886; R_f 0,60 (этилацетат—этанол, 9:1). Найдено %: N 21,89;

MR_D 34,42. C₈H₁₀N₂O. Вычислено %: N 22,19; MR_D 35,02. Пикрат, т. пл. 127—129° (из этанола).

Э. Г. ДАРБИНЯН,
Ю. Б. МИТАРДЖЯН,
Г. А. ЭЛИАЗЯН,
С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии
АН АрмССР (Ереван)

Поступило 14 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Арм. хим., ж., 21, 998 (1968); 23, 640 (1970); Авт. свид. СССР № 237905 (бюлл. 9, 1969).
2. K. Auwers, H. Holtmann, Ber., 59, 601 (1926); В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ЖОХ, 35, 297 (1965); Б. В. Иоффе, Г. Л. Зеленина, ХГС, 1970, 1414.

БИБЛИОГРАФИЯ

И. А. БЛЮМ—ЭКСТАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ*

Фотометрическое определение ряда элементов, в особенности бора, сурьмы, тантала, галлия, значительно облегчилось с разработкой методов, основанных на экстракции соединений их ацидокомплексов с основными красителями. Эти весьма эффективные и бурно развивающиеся методы определения микрограммовых количеств элементов приобрели за последнее десятилетие преобладающее значение среди других методов определения следовых количеств элементов. Этому заметно способствует их высокая чувствительность, достигаемая измерением светопоглощения экстракта или его флуоресценции. Последнее обстоятельство позволяет сдвинуть порог чувствительности на два порядка.

Однако среди отечественных и зарубежных изданий отсутствуют монографии, посвященные этому методу, его теоретическим и практическим основам.

Рецензируемая монография И. А. Блюма является первой попыткой обобщения как экспериментального, так и, в заметной мере, теоретического материала по упомянутым методам. Этому, несомненно, содействовал личный большой практический опыт автора, разработанные им и получившие широкое применение экстракционно-фотометрические методы определения малых содержаний тантала, индия, таллия, бора и других элементов.

Книга И. А. Блюма состоит из шести глав.

ГЛАВА I. *Формы существования красителя-реагента и их оптические характеристики.* В этой главе приведены индикаторные свойства основных красителей, рассмотрены равновесия родамина С в водных растворах и оптические свойства бензольных и бензольно-ацетоновых растворов солей красителей.

ГЛАВА II посвящена равновесиям в экстракционных системах, определению состава экстрагированной комплексной соли и степени извлечения определяемого элемента, уравнению экстракции и обратимости экстракционного процесса.

ГЛАВА III. *Взаимосвязь физико-химических свойств компонентов экстракционной системы.* В ней рассматриваются вопросы интерпретации кривых зависимости степени извлечения определяемого элемента от концентрации водородных ионов в водной фазе, зависимость константы

* Издательство «Наука».

распределения ассоциата от физических свойств экстрагента и природы катиона и аниона, а также реакционная способность основных красителей.

ГЛАВА IV. *Чувствительность и точность экстракционно-фотометрических методов определения элементов* изложена в разделах А и Б. В первом из них изложены экспериментальные характеристики чувствительности и точности, а также их интерпретация (при определении в отсутствие мешающих элементов). Раздел В посвящен определению в условиях технического анализа и представляет собой заметный практический интерес.

ГЛАВА V. *Методы определения элементов.* Изложена в виде обзора, где описаны реакции 23 элементов с основными красителями.

ГЛАВА VI. *Методы определения микрокомпонентов природных проб.* Включает в себя прописи определения 10 элементов в рудах и горных породах.

Краткий перечень содержания книги показывает, что в ней, кроме экспериментального материала, скопившегося за истекшие годы, довольно обстоятельно и глубоко рассмотрены также и вопросы теории метода (первые три главы). Следовательно рецензируемая монография может представить интерес не только для работников химико-аналитических лабораторий, научно-исследовательских институтов и лабораторий геологической службы, но и для квалифицированных аналитиков.

В целом рассматриваемая книга представляет собой весьма интересное и необходимое издание, потребность в котором ощущалась в связи с развитием и широким распространением метода, которому она посвящена. Приходится сожалеть, что книга издана весьма ограниченным тиражом (1400 экземпляров), и пожелать, чтобы ее в ближайшем будущем переиздали, включив в новое издание тот большой материал, который скопился за последние три года.

Профессор В. М. ТАРАЯН

ԸՅԳԻՒԹՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

- Յ. Գ. Մկրյան, Կ. Թ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նսալբանյան — Առոմային ջրածնի ռեակ-
ցիաների արագություն հաստատունների որոշումն ինքնաբերականության ստո-
րին սահմանի մեթոդով, ջերմաստիճանային լայն տիրույթում 655
- Ա. Ա. Հովհաննիսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ի. Ա. Գրիգորյան —
Լիմալգատորի շերտերի կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդե-
ցությունը պոլիմերացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: III. Քլորապլենի
ինքնաբերաբար ընթացող էմուլսիոն պոլիմերացման սոսլոբիական առանձ-
նահատկությունները և մեխանիզմը 660

ԱՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԽՆՈՒՄԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

- Գ. Ս. Գալբանյան, Ս. Ի. Սահրադյան — Հազվագյուտ տարրերի էլեկտրաբերական-
որակներ: II. Մոմբաթթվական միջավայրում գտնվող ռենիումի(VII), յոդի-
դենի(VI), վանադիումի(V) և վոլֆրամի(VI) բաժանումն ալյումինիումի օք-
սիդի վրա 668
- Ս. Մ. Արաքյան, Ա. Ա. Աբրահամյան — Կորալտի ենթօքսիդ-օքսիդը որպես այրման
կատալիզատոր և ծծմբի օքսիդների կլանիչ 673

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

- Ն. Մ. Առաքելյան, Ս. Ե. Իսաբեկյան — Եթիլենդիկոլի և զիլոբերինի ալ-դեիդրինդ-
երին էլեկտրաբերական ֆտորումը 679
- Ա. Թ. Բաբայան, Հ. Բ. Բաղդասարյան, Մ. Հ. Իսկանյան, Ռ. Բ. Մինայան — Հետա-
դատություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագալա-
տում: LXXIX. 2-Մեթիլբուտադիեն-1,3-իլ խմբի տեղափոխվելը Ստիվենսի
վերախմբավորման ժամանակ 683
- Ա. Ա. Ավետիսյան, Գ. Ե. Թադևոսյան, Մ. Տ. Գանգյան — Հետադատություններ չհա-
զեցած լակտոնների բնագալապում: VI. 3-կարբոքսի-4-մեթիլ-5-դիալ-
կիլ-Δ³-բուտենոլիդների ռեակցիան ամինների հետ 688
- Գ. Մ. Պողոսյան, Է. Ա. Ավանեսյան, Ս. Գ. Մացոյան — Մի քանի արիլիդինիլկետոն-
ների պոլիմերացում 694
- Յ. Ա. Մարտիրոսյան, Ռ. Մ. Իսպիրյան, Վ. Հ. Բաբայան — Ալիլաթթվի, մետալիլ-
լաթթվի, դարչնաթթվի ու նրանց էսթերների հետ 2-քլոր-3-ֆենիլբուտադիեն-
1,3-ի զինեռային սինթեզի ռեակցիայի ուսումնասիրում 697

- Ա. Լ. Մնջոյան**, Է. Ա. Մարգարյան, Ռ. Լ. Ալեքսանյան, Գ. Հ. Խորենյան, Ռ. Ս.
Բալայան, Ժ. Ս. Առուստամյան — Արիլալիլումինների ածանցյալներ: II. Մի
քանի տեղակալված արիլալիլումինների և նրանց ածանցյալների կառուց-
վածքը և ֆիզիկոլոգիական ազդեցությունը 703
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ռ. Հ. Հակոբյան, Շ. Լ. Շադբաբյան — Զհադեցած միացություն-
ների բիմիա: XXVI. Տեարահիդրոֆոբության շարքի մի քանի ամիդների և
ամինաէսթերների ստացում 714
- Հ. Ա. Հարություն, Մ. Հ. Կալդիրյան, Լ. Ա. Գրիգորյան — Գերիմիդինի ածանցյալներ:
XVII. 2-Ամինա-4,6-դիօքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ և նրանց մի
քանի փոխարկումները 721

ՖԻՄԻԱԿԱՆ ԵՆԻՄՈՒՆՈՒՄ

- Լ. Ա. Դառաբաբյան, Թ. Կ. Մանուկյան, Ս. Ս. Ղազարյան, Ի. Ի. Հովհաննիսյան — Գլանի
մոնոքլոնալ լուծույթներում ազոտիդների հիդրոլիզման ռեակցիայի էլեկտրա-
ֆիլ բնույթի մասին 727

Կարճ հաղորդումներ

Հ. Գ. Սայադյան, Մ. Գ. Բոյախյան, Ֆ. Ս. Կիճոյան — Հռևելյան Վինիլալկոհոլի և լիլիալկոհոլի համաեղ պոլիմերացման հետազոտություն	733
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան — Չհաղեցած միացությունների քիմիա: XX XI. N-Քլորմեթիլպիրրոլիդոնի և N-քլորմեթիլպիրոլալկոհոլի միացումը մի քանի չհաղեցած սխառմաներին	735
Մ. Հ. Մելիքյան, Դ. Ա. Տերգազարովա, Մ. Մ. Վարդանյան, Ն. Ն. Մելքունյան — ա,ω-դի(Ացիլոքսի)պոլիտերաֆոսֆատների սինթեզ	739

Նամակներ խմբագրությանը

Հ. Բ. Բաղդասարյան, Մ. Հ. Իճեհյան — Դիմեթիլ-γ-դիմեթիլալկոհոլի իզոմերացումը արբուստիլոզի ազդեցության տակ	741
Է. Գ. Դարբինյան, Յու. Բ. Միտաբջյան, Գ. Ա. Էլիսավյան, Ս. Գ. Մաքոյան — Ալկիլ-հիդրադիների կոնդենսում դիացետիլների հետ	743

Բ Ի Բ Ի Թ Ո Ղ Դ Մ Փ Ի Մ

Վ. Մ. Թառայան — Ի. Ա. Բ լ յ ու մ. «Էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ անալիզի մեթոդները հիմնային ներկանյութերի կերամոմեր»	745
---	-----

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян — Определение констант скорости реакций атомарного водорода методом нижнего предела самовоспламенения в широком температурном интервале	655
А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова — Влияние структурных особенностей слоев эмульгатора на кинетику и механизм полимеризации. III. О механизме и топочимических особенностях самопроизвольной эмульсионной полимеризации хлоропрен	660

Неорганическая и аналитическая химия

Д. С. Гайбакян, С. И. Саградян — Электрохроматография редких элементов. II. Разделение рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в сернокислой среде в слое окиси алюминия	668
С. М. Аташян, А. А. Абрамян — Закись-окись кобальта как катализатор сжигания и поглотитель окислов серы	673

Органическая химия

Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян — Электрохимическое фторирование этиленгликоля и α,γ-дихлоргидрина глицерина	679
А. Т. Бабаян, Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXIX. Миграция 2-метилбутадиен-1,3-ильной группы в перегруппировке Стивенса	683
А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Данкян — Исследования в области ненасыщенных лактонов. VI. Реакция 3-карбэтоксид-4-метил-5,5-диалкил-Δ ² -бутенолидов с аминами	688
Г. М. Погосян, Э. С. Аванесян, С. Г. Мацолян — Полимеризация некоторых арилвинилкетонров	694
Ф. А. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян — Изучение реакции диенового синтеза 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с акриловой, метакриловой и коричной кислотами и их эфирами	697

А. Л. Множоян [	Э. А. Маркарян, Р. Л. Александян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян — Производные арилалкиламинов. II. Строение и физиологическое действие некоторых замещенных арилалкиламинов и их производных	703
С. А. Вартамян, Р. А. Акопян, Ш. Л. Шахбатьян — Химия непредельных соединений. XXVI. Получение некоторых амидов и аминоэфиров тетрагидрофуранового ряда		714
А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян — Производные пиридина. XVII. 2-Амино-4,6-диокси-5-(<i>п</i> -алкоксибензил)пиридины и некоторые их превращения		721

Химическая технология

Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казаян, И. И. Оганесян — Об электрофильном характере гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди	727
---	-----

Краткие сообщения

А. Г. Саядян, М. Г. Бояхчян, Ф. С. Киоян — Исследование совместной полимеризации аллилакрилата с винилацетатом в растворе	732
С. А. Вартамян, А. О. Тосунян — Химия непредельных соединений. XXXI. Присоединение N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама к некоторым ненасыщенным системам	735
М. О. Меликян, Д. А. Тергазарова, М. М. Вартамян, Н. II. Мелкумян — Синтез α,ω -ди(ацилокси)полиорганосилоксанов	739

Письма в редакцию

Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян — Изомеризация- γ,γ -диметилаллиламина под действием трибутилбора	741
Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджеян, Г. А. Эмизян, С. Г. Мацоян — Конденсация алкилгидразинон с диацетиленом	743

Библиография

В. М. Тараян — И. А. Блюм. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей	745
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

T. M. Mkrian, K. T. Hovannissian, A. B. Nalbandian — Rate Constant Determination of Atomic Hydrogen Reactions in a Wide Interval of Temperature by Self-Inflammation Lower Limit Method	655
A. A. Hovannissian, L. G. Melkonian, R. V. Baghdassarian, I. A. Gritskova — Effect of Emulgator Layer Structural Particularities on Polymerization Kinetics and Mechanism. III. On the Mechanism and Topochemical Particularities of Chloroprene Self-Polymerization in Emulsion	660

Inorganic and Analytical Chemistry

D. S. Galbakian, S. I. Sagradian — Electrochromatography of Rare Elements. II. Separation of Rhenium(VII), Molybdenum(VI), Vanadium(V) and Tungsten(VI) in Sulphuric Acid Medium on Alumina Layer	668
--	-----

<i>S. M. Atashlan, A. A. Abramian</i> — Cobalt Sesquioxide as a Combustion Catalyst and Absorbent for the Oxides of Sulphur	673
---	-----

Organic Chemistry

<i>N. M. Arakelian, S. Ye. Isabekian</i> — Electrochemical Fluorination of Ethylene Glycol and Glycerol α,γ -Dichlorohydrin	679
<i>A. T. Babayan, G. B. Baghdassarian, M. G. Injikian, R. B. Mtnassian</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXIX. Migration of 2-Methylbutadiene-1,3-yl Group in Stevens Rearrangement	683
<i>A. A. Avetissian, G. Ye. Tatevosian, M. T. Danghian</i> — Studies on Unsaturated Lactones. VI. Reaction of 3-Carbethoxy-4-methyl-5,5-dialkyl- Δ^3 -butenolides with Amines	688
<i>G. M. Poghosian, E. S. Hovannessian, S. G. Matsoyan</i> — Polymerization of some Aryl Vinyl Ketones	694
<i>F. A. Martirosian, R. M. Ispirian, V. H. Babayan</i> — Reaction of 2-Chloro-3-phenylbutadiene-1,3 with Acrylic, Methacrylic and Cinnamic Acids and Their Esters	697
A. L. Mnjoyan , <i>E. A. Markarian, R. L. Alexanian, G. A. Khorenian, R. S. Balayan, Zh. S. Arustamian</i> — Derivatives of Arylalkylamines. II. Structure and Physiological Action of some Substituted Arylalkylamines and Their Derivatives	703
<i>S. H. Vartanian, R. A. Hakopian, Sh. L. Shakhbatian</i> — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXVI. Preparation of some Amides and Aminoesters of Tetrahydrofuran Series	714
<i>H. A. Haroyan, M. A. Kaldrikian, L. A. Grigorian</i> — Pyrimidine Derivatives. XVII. 2-Amino-4,5-dioxy-5-(<i>p</i> -alkoxybenzyl)pyrimidines and Their Transformations	721

Chemical Technology

<i>L. A. Gasparian, T. K. Manukian, S. S. Ghazazian, I. I. Hovannisian</i> — On Electrophilic Character of Acetylene Hydrochlorination in Cuprous Chloride Solutions	727
--	-----

Short Communications

<i>H. G. Sayadlian, M. G. Boyakhchian, F. S. Kinoyan</i> — Copolymerization of Allyl Acrylate with Vinyl Acetate in Solution	732
<i>S. A. Vartanian, H. H. Tossunian</i> — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXXI. Addition of N-Chloromethylpyrrolidone and N-Chloromethylcaprolactam to some Unsaturated Systems	735
<i>M. H. Melikian, D. A. Tergazarova, M. M. Vartanian, N. N. Melkumian</i> — Synthesis of α,ω -di(Acyloxy)polyorganosiloxanes	739

Letters to the Editor

<i>G. B. Baghdassarian, M. G. Injikian</i> — Isomerization of Dimethyl- γ,γ -dimethylallylamine under the Action of Trifluoroboron	741
<i>E. G. Darbinian, Yu. B. Mitarjian, G. A. Ellazian, S. G. Matsoyan</i> — Condensation of Alkylhydrazines with Diacetylene	743

Bibliography

<i>V. M. Tarayev</i> — I. A. Blyum. „Extraction-Photometric Methodes of Analysis with Application of Basic Dyes“	745
--	-----