ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Գ. Ագաթյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Թադևոսյան *(գլխ. խմբագիր)*, Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալբիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*, Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Агбалян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), *А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартанян, Т. В. Кармоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян* (глав. редактор), *С. А. Тер-Даниелян* (ответ. секретарь), *О. А. Чалтыкян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-386+546.32+547.821

О КОМПЛЕКСЕ ПИРИДИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

О. А. ВАРТАПЕТЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и А. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IX 1970

Комплексное соединение пиридина с персульфатом калия в водной среде изучено спектрофотометрическим методом при температуре 15±0,1°. Установлен состав комплекса 1 пиридин : 4 персульфата калия. Рассчитана константа устойчивости, равная $1{,}45 \cdot 10^8 \pm 0{,}23 \cdot 10^8$, что указывает на значительную стабильность этого комплексного соединения.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 5.

При исследовании кинетики реакций перекисей с аминами в нашей лаборатории было установлено, что персульфат калия в водных растворах [1], и перекись бензоила в органических растворах [2] не реагируют с пиридином при температурах до 40° [3].

Для выяснения причины инертности пиридина по отношению к упомянутым перекисям нами изучена возможность комплексообразования пиридина с персульфатом калия в водных растворах спектрофотометрическим методом в УФ области.

В литературе имеются сведения о комплексообразовании перекиси бензоила с пиридином [4]. При изучении кинетики инициированной перекисью бензоила (ПБ) полимеризации диметакрилатолигосилоксанов в присутствии пиридина наблюдалось снижение скорости полимеризации, объясняемое авторами образованием комплекса ПБ-пиридин. Распад этого комплекса происходит намного медленнее, чем одной ПБ. Наличие комплекса пиридин-ПБ подтверждено с помощью тонкослойной адсорбционной хроматографии и определением молекулярного веса. В данном случае вероятно образование комплекса состава 2 ПБ: 1 пиридин. Что касается комплекса пиридин+персульфат калия, то в литературе о нем нет никаких указаний.

Экспериментальная часть

Персульфат калия был очищен 4-кратной перекристаллизацией, а пиридин—фракционной перегонкой над окисью бария.

Измерения оптической плотности производились на спектрофотометре СФ-4А, камера которого была термостатирована на 15±0,1° циркуляцией воды из ультратермостата U-10. Были использованы кварцевые цилиндрические кюветы с $l=18$ *мм*.

Полученные результаты и обсуждение

Определение состава комплекса с помощью эквимольных смесей пиридина с персульфатом калия в водном растворе. Эксперименты показали, что независимо от концентраций компонентов смеси (от 10^{-3} до 10^{-1} *М** и длины волны (от 260 до 290 *ммк*), во всех случаях наблюдается один единственный максимум для кривых D— и ΔD**—состав смеси (рис. 1 и 2).

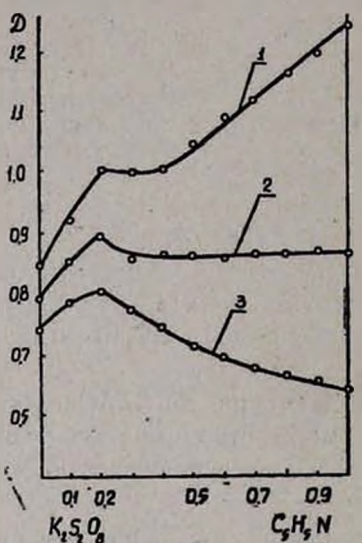


Рис. 1. Кривые зависимости D (оптической плотности) от эквимольных смесей в водной среде. Условия опыта: $C_{K_2S_2O_8}=10^{-1}$, $C_{C_5H_5N}=10^{-1}$ *моль/л*, $t=15°$. 1 — λ=276; 2 — λ=277; 3 — λ=278 *ммк*.

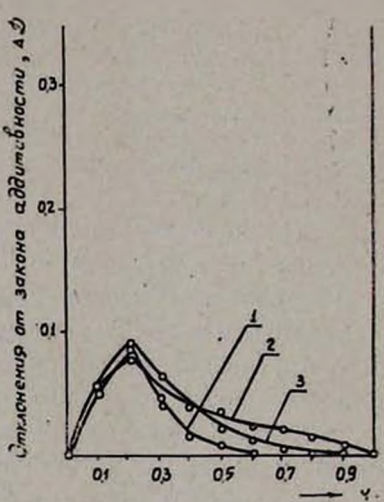


Рис. 2. Кривые отклонения от закона аддитивности эквимольной смеси при $t=15°$. 1 — λ=276; 2 — λ=277; 3 — λ=278 *ммк*.

Максимум приблизительно соответствует составу смеси 1 пиридин : 4 персульфата калия.

Определение константы устойчивости К комплекса с помощью неэквимольных смесей [5]. Объем $(1-x)$ раствора персульфата мольной концентрации (C) был смешан с объемом x раствора пиридина мольной концентрации $C'=pC$.

---

* Малая растворимость $K_2S_2O_8$ не позволяла брать более высокие концентрации.

** ΔD — отклонения оптической плотности от закона аддитивности.

Кривые $D=f(x)$ построены для разных λ (рис. 3, 4). На тех же рисунках приводятся также кривые ΔD для точного определения положения максимума.

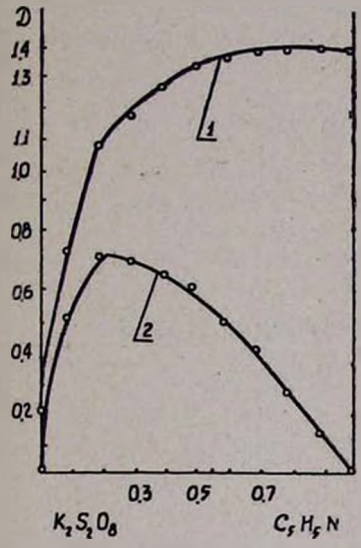


Рис. 3. Кривые зависимости D от разных процентных соотношений компонентов при $\lambda=265$ *ммк*. 2 — отклонение от закона аддитивности. Условия опыта: $C_{K_2S_2O_8}=10^{-2}$, $C_{C_5H_5N}=5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $t=15°$.

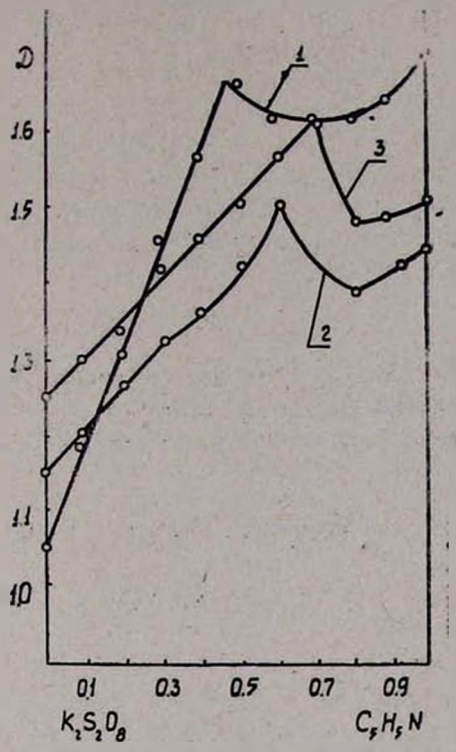
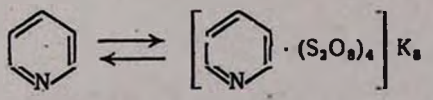


Рис. 4. Кривые зависимости D от разных процентных соотношений компонентов: Условия опыта: 1 — $C_{K_2S_2O_8}=10^{-1}$, $C_{C_5H_5N}=2\cdot10^{-2}$ *моль/л*, $\lambda=270$ *ммк*; 2 — $C_{K_2S_2O_8}=10^{-1}$, $C_{C_5H_5N}=10^{-2}$ *моль/л*, $\lambda=270$ *ммк*, 3 — $C_{K_2S_2O_8}=10^{-1}$, $C_{C_5H_5N}=5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $\lambda=268$ *ммк*, $t=15°$.

Применением метода Жоба [5] получается уравнение для расчета K комплексообразования:



$$K=\frac{(1-P)^4(5x-1)}{C^4[1-x(1+4P)]^5}, \qquad (1)$$

где все значения в правой части уравнения известны из эксперимента. В таблице приведены значения константы устойчивости, рассчитанные по уравнению (1).

Таблица

$C_{K_2S_2O_8}$, *моль/л*	$P = \frac{C'}{C}$	$X_{макс.}$	K (15°)
10^{-1}	0,1	0,60	$1{,}25 \cdot 10^8$
10^{-1}	0,2	0,48	$1{,}24 \cdot 10^8$
10^{-1}	0,05	0,70	$1{,}94 \cdot 10^8$
10^{-2}	0,5	0,22	$1{,}37 \cdot 10^8$

Как видно, значения K достаточно постоянны. Таким образом, при 15° образование комплекса пиридина с персульфатом калия протекает по уравнению:

$$4K_2S_2O_8 + C_5H_5N \rightleftarrows [(S_2O_8)_4 \cdot C_5H_5N]\, K_8.$$

Константа устойчивости равна $1{,}45 \cdot 10^8 \pm 0{,}23 \cdot 10^8$, т. е. такой комплекс значительно стабилен, отсюда и трудность его распада на продукты окисления-восстановления.

ՊԻՐԻԴԻՆ—ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄԱՍԻՆ

Օ. Հ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ամփոփում

Մեր լաբորատորիայում կատարված հետազոտություններից հայտնի է, որ կալիումի պերսուլֆատը պիրիդինի հետ ջրային միջավայրում [1] մինչև 40^6 ռեակցիայի մեջ չի մտնում։

Ներկա աշխատանքում սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակով, ուլտրամանուշակագույն տիրույթում ուսումնասիրված է պիրիդին—կալիումի պերսուլֆատ կոմպլեքսը ջրային միջավայրում։ Փորձերը ցույց տվեցին, որ 15°±0,1 ջերմաստիճանում ստացված կոմպլեքսն ունի $[C_5H_5N(S_2O_8)_4]K_8$ *բաղադրությունը։ Հաշված է նրա կայունության հաստատունը ($1{,}45.10^8 \pm 0{,}23.10^8$), որը ցույց է տալիս կոմպլեքսի բավականին կայուն լինելը։ Դրանով էլ բացատրըվում է ստացված կոմպլեքսի, օքսիդա-վերականգնման քայքայման դժվարությունը։*

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян, Э. Р. Саруханян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 243 (1961).
2. *С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 527, (1963).
3. *L. Horner, E. Schwenk*, Lieb. Ann., 566, 691 (1950).
4. *Э. Г. Новицкий, Г. В. Королев*, Пласт. масс., № 7, 27 (1969).
5. *P. Job*, Ann. Chim., 19, 113 (1928).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 541.121+541.127

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ—ЭТАНОЛ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА МЕДЛЕННО ПРОТЕКАЮЩИХ РЕАКЦИЙ ПЕРСУЛЬФАТ-ИОН—КАТИОН ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XII 1970

Предложен метод изучения кинетики и механизма элементарного акта между персульфат-ионом и катионом переменной валентности, основанный на использовании системы S_2O_8+спирты в качестве кинетического индикатора. Установлено, что взаимодействие иона серебра с персульфат-ионом происходит согласно реакции

$$S_2O_8^{2-} + Ag^+ \xrightarrow{k_{Ag^+}} Ag^{2+} + SO_4^- + SO_4^{2-},$$

где k_{Ag^+} — константа скорости этого элементарного акта. Зависимость последней от температуры в интервале 30—45° удовлетворяет уравнению Аррениуса:

$$k_{Ag^+} = 3{,}45 \cdot 10^5 \exp(-9300/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}.$$

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 13.

В наших предыдущих сообщениях [1,2] было установлено, что окисление спиртов персульфатом калия в водных растворах протекает по радикально-цепному механизму. Средняя длина кинетических цепей при 35° равна 1050 для реакции $K_2S_2O_8+C_2H_5OH$. Было установлено, что спирты не принимают участия в акте инициирования. Скорость этого акта выражается уравнением:

$$W_{ин.} = 2k_{расп.}[S_2O_8^{2-}]. \quad (1)$$

где $k_{расп.}$ — константа гомолиза персульфата

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{k_{расп.}} 2SO_4^-. \quad (2)$$

Исходя из этих кинетических закономерностей, мы решили использовать системы $S_2O_8^{2-}$ + спирты, в частности $S_2O_8^{2-} + C_2H_5OH$, для изучения кинетики и механизма восстановления $S_2O_8^{2-}$ катионами переменной валентности методом ингибирования. Поскольку за полным израсходованием ингибитора следует быстрый цепной распад персульфата под действием спирта, реакция $S_2O_8^{2-}$ + спирт может служить хорошим индикатором, показывающим израсходование ингиби-

тора. Этот метод может быть полезным особенно в том случае, если скорость реакции $S_2O_8^{2-} + Me^{n+}$ не подлежит определению.

В настоящем сообщении приводятся кинетические данные, полученные этим методом для реакции $S_2O_8^{2-} + Ag^+$. Эта система часто применяется как сильный окислитель [3, 4]. Она является также хорошим источником генерации свободных радикалов для инициирования радикальной полимеризации [5—7].

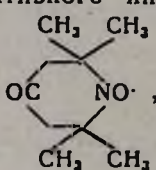
Луненок-Бурмакиной и Бродским [8] было установлено, что взаимодействие $S_2O_8^{2-}$ с Ag^+ начинается переходом одного электрона от иона Ag^+ к иону $S_2O_8^{2-}$. Однако кинетика этого процесса недостаточно изучена. Для реакции $P + Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$ найдено [9] значение энергии активации 17,9 *ккал/моль*, а в работе [10], где изучено окисление этанола и метанола персульфатом в присутствии Ag^+, получено для $E_{эф} = 8 \pm 1$ *ккал/моль* в случае реакции P + этанол и $7{,}5 \pm 1$ *ккал/моль* для реакции P + метанол. Непонятно высокое значение энергии активации, приведенное в работе [9]. Во второй работе $E_{эф}$ относится к суммарному процессу.

Экспериментальная часть

Скорость инициирования реакции $K_2S_2O_8 + AgNO_3 + C_2H_5OH$ определялась методом ингибирования по уравнению

$$W_{ин.} = \frac{f\,[Inh]_0}{\tau}, \qquad (3)$$

где τ — индукционный период, $[Inh]_0$ — начальная концентрация и f — стехиометрический коэффициент ингибитора.

В качестве эффективного ингибитора нами взят иминоксильный стабильный радикал  , стехиометрический коэффициент которого равен 1.

Все опыты проведены в атмосфере азота, содержащего не больше $5 \cdot 10^{-3}$ % кислорода. В раствор персульфата и ингибитора после термостатирования впрыскивались шприцем этанол и раствор $AgNO_3$, заранее освобожденные от растворенного в них кислорода. Подробное описание эксперимента и степень очистки реагентов приведены в работах [1,2].

В одной серии опытов начальные концентрации персульфата калия (P), ингибитора (RNO) и $AgNO_3$ оставались постоянными, менялась начальная концентрация этанола (Э). Из рисунка 1 видно, что до концентрации этанола 0,08 *моль/л* скорость инициирования не зависит от

нее (в случае концентрации спирта 0,02; 0,04 и 0,08 *моль/л* индукционный период не зависит от последнего и равен 15 минутам). Это указывает на то, что в определенном интервале начальной концентрации этанола последний не принимает участия в процессе инициирования. По этой причине дальнейшие измерения проводились при $[Э]_0 = 0{,}08$ *моль/л*. Таким же способом определялась зависимость скорости инициирования от начальных концентраций Р и $AgNO_3$ (рис. 2 и 3). Экспериментальные данные обработаны, предполагая, что одновременно имеются два параллельных пути генерации активных центров (Ag^{2+} и SO_4^-):

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{k_{\text{расп.}}} 2SO_4^-, \tag{4}$$

$$S_2O_8^{2-} + Ag^+ \xrightarrow{k_{Ag^+}} Ag^{2+} + SO_4^- + SO_4^{2-}. \tag{5}$$

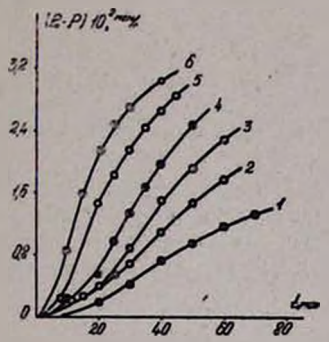


Рис. 1. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P] = 0{,}042$, $[AgNO_3] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[RNO] = 2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, $t = 35°$) при различных концентрациях этанола: 1 — 0,02; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,12; 5 — 0,2; 6 — 0,4 *моль/л*.

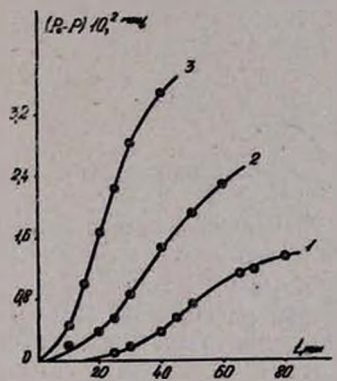


Рис. 2. Кинетические кривые расходования персульфата ($[Э] = 0{,}08$, $[AgNO_3] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[RNO] = 2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, $t = 35°$) при концентрациях персульфата: 1 — 0,020; 2 — 0,042; 3 — 0,083 *моль/л*.

Из приведенной схемы следует, что

$$W_{\text{ин.}} = W^{\circ}_{\text{ин.}} + W_{\text{ин. } Ag^+} \tag{6}$$

или

$$W_{\text{ин.}} = k^0_{\text{ин.}} [S_2O_8^{2-}] + k_{\text{ин. } Ag^+} [Ag^+][S_2O_8^{2-}], \tag{7}$$

Откуда

$$W_{\text{ин.}} - k^0_{\text{ин.}} [S_2O_8^{2-}] = k_{\text{ин. } Ag^+} [Ag^+][S_2O_8^{2-}]. \tag{8}$$

Кривые 1 и 2 рисунка 4 указывают на правильность сделанного предположения относительно механизма генерации активных центров.

Расходование ингибитора происходит по следующим актам*.

$$SO_4^- + CH_3CH_2OH \longrightarrow HSO_4^- + CH_3\dot{C}HOH, \quad (9)$$

$$Ag^{2+} + CH_3CH_2OH \longrightarrow Ag^+ + H^+ + CH_3\dot{C}HOH, \quad (10)$$

$$CH_3\dot{C}HOH + RNO \longrightarrow \text{гибель ингибитора}. \quad (11)$$

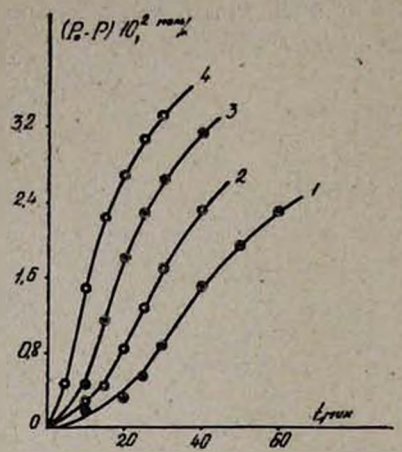


Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата ([P] = 0,042, [Э] = 0,08, [RNO] = $2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, t=35°) при различных концентрациях $AgNO_3$: 1—$1 \cdot 10^{-4}$; 2—$4 \cdot 10^{-4}$; 3 — $4 \cdot 10^{-4}$; 4 — $8 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*

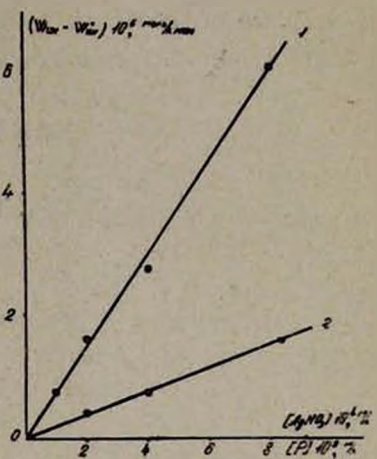


Рис. 4. Зависимость скорости инициирования [обусловленной актом (5)] от начальных концентраций $AgNO_3$ (кр. 1) и $K_2S_2O_8$ (кр. 2).

Отсюда следует, что ингибитор расходуется в 2 раза быстрее, чем персульфат, т. е.

$$-\frac{d[Inh]}{dt} = -2\frac{d[P]}{dt}, \quad (12)$$

а так как для акта (5)

$$-\frac{d[Inh]}{dt} = W_{\text{ин. Ag+}} = k_{\text{ин. Ag+}}[Ag^+][S_2O_8^{2-}] \quad (13)$$

---

* Не исключается возможность участия радикала OH в упомянутых актах:

$$SO_4^- + HOH \longrightarrow HSO_4^- + OH,$$

$$Ag^{2+} + HOH \longrightarrow Ag^+ + H^+ + OH.$$

Но это не может менять кинетику расходования RNO, так как число активных центров не меняется в актах (9) и (10), вместо Ag^{2+} и SO_4^- будет фигурировать радикал OH.

и

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{Ag^+}[Ag^+][S_2O_8^{2-}], \qquad (14)$$

то

$$k_{Ag^+} = \frac{k_{\text{ин. } Ag^+}}{2}, \qquad (15)$$

где $k_{\text{ин. } Ag^+}$ определяется из опытных данных по (8), а k_{Ag^+} — константа элементарного акта (5).

Зависимость $k_{\text{расп.}}$ и k_{Ag^+} от температуры приведена в таблице.

Таблица

t, °C	30	35	40	45
$k_{\text{расп.}}\ 10^5$ [2], *мин*$^{-1}$	0,351	0,748	1,52	3,55
$k_{Ag^+} \cdot 10^2$, *л/моль*$^{-1} \cdot$ *мин*$^{-1}$	6,7	8,7	11,2	13,7

Приведенные в этой таблице данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k_{Ag^+} = 3{,}45 \cdot 10^5 \exp(-9300/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}.$$

Полученное нами значение энергии активации (9,3 *ккал/моль*) для акта (5) дает основание полагать, что он правильно отражает механизм генерации свободных радикалов как переход одного электрона от Ag^+ к $S_2O_8^{2-}$, так как энергия активации реакции

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-},$$

по данным различных авторов, колеблется между 10 ÷ 12 *ккал/моль* [11, 12].

Из акта (5) следует также, что переход одного электрона от Ag^+ к $S_2O_8^{2-}$ осуществляется вследствие взаимодействия между двумя разноименно заряженными ионами. В таком случае надо было ожидать отрицательный солевой эффект. Изучением влияния $NaNO_3$ на скорость акта (5) по описанному в данном сообщении методу установлено, что в действительности, между $\lg k_{Ag^+}$ и $\sqrt{\mu}$ (μ — ионная сила раствора) имеется линейная связь с тангенсом угла наклона, равным —1,86 ($\simeq -2$). Этот результат находится в удовлетворительном согласии с теорией [13].

ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԻՈՆ—ՓՈՓոԽԱԿԱՆ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿԱՏԻՈՆ ԴԱՆԴԱՂ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ—ԷԹԱՆՈԼ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՐԱՌՆԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Փոփոխական վալենտականության կատիոնով պերսուլֆատ-իոնի վերականգնման տարրական ակտի կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրության համար առաջարկված է նոր մեթոդ՝ $S_2O_8^{2-}$ + ալկոհոլներ սիստեմների, որպես կինետիկական ինդիկատորի օգտագործում։

Հաստատված է, որ պերսուլֆատ-իոնի հետ արծաթի իոնի փոխազդումը տեղի է ունենում համաձայն հետևյալ ռեակցիայի

$$S_2O_8^{2-} + Ag^{+} \xrightarrow{k_{Ag^+}} Ag^{2+} + SO_4^{-} + SO_4^{2-},$$

որտեղ k_{Ag^+} — տարրական ակտի արագության հաստատունն է։ Վերջինիս ջերմաստիճանային կախվածությունը 30—45° տիրույթում բավարարում է Արրենիուսի հավասարմանը՝

$$k_{Ag^+} = 3{,}45 \cdot 10^5 \exp\,(-9300/RT)\ \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).
2. *Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 23, 575 (1970).
3. *D. A. House*, Chem. Rev., 62, 185 (1962).
4. *Н. М. Бейлерян*, Автореферат канд., дисс., Ереван, 1962.
5. *P. Bacon*, Trans. Far. Soc., 42, 155 (1946).
6. *T. Kagiya, S. Morita, K. Fukui*, Bull. Chem. Soc., Japan, 42, 2587 (1969).
7. *T. Kagiya, S. Morita, K. Fukui*, Bull. Chem. Soc., Japan, 42, 2583 (1969).
8. *В. Луненок-Бурмакина, А. Бродский*, ДАН СССР, 129, 1335 (1959).
9. *C. Bawn, D. Margerison*, Trans. Far. Soc., 51, Pt 7. 925 (1955).
10. *B. Stehlik, F. Fiala*, Chem. Zvesti, 2, 97 (1966).
11. *I. Kolthoff, A. Medalia, H. Raaen*, J. Am. Chem. Soc., 73, 1733 (1951).
12. *J. Fordham, H. Williams*, J. Am. Chem. Soc., 73, 1633 (1951).
13. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», Москва, 1969, стр. 126.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 541.127+542.952.6+678.763.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛОЕВ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

IV. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. А. ОГАНЕСЯН, 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 неионогенного эмульгатора (Ц-35) в инертной среде в отсутствии инициирующих веществ. Установлено, что протекание самопроизвольной полимеризации связано с наличием в системе поверхностного слоя эмульгатора, создающего благоприятные условия для активации мономера. Изучена зависимость скорости полимеризации от температуры. Определена общая энергия активации эмульсионной полимеризации—18,3 *ккал/моль*.
Рис. 4, библ. ссылок 4.

В предыдущих работах [1—3] показано, что при наличии слоя эмульгатора хлоропрен и стирол при определенных условиях могут полимеризоваться в отсутствии каких-либо инициирующих веществ. При этом предполагалось, что активация мономера связана с поляризационно-ориентационным эффектом, имеющим место в гидрофобном участке слоя эмульгатора.

Для экспериментального подтверждения этого предположения необходимо было убедиться в индивидуальности компонентов системы и нейтральности их молекул в акте активации мономера. В настоящей работе на основе анализа полученных ранее данных [1—3] и данных дополнительно проведенных измерений мы попытались доказать справедливость этих предположений.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации измерялась дилатометрическим методом в инертной среде, создаваемой многократным замораживанием и размораживанием отдельных фаз эмульсии в вакууме с одновременным продуванием очищенным азотом.

При выборе метода очистки неионогенных эмульгаторов принимали во внимание образование этими эмульгаторами в органических растворителях истинных растворов и коллоидное растворение их в воде [4].

В качестве растворителя использовался *н*-бутанол. 10%-ный водный раствор эмульгатора 2 раза промывался *н*-бутанолом. После отстаивания углеводородный слой отделялся и подвергался перегонке. О чистоте использованных эмульгаторов судили по величине удельной электропроводности водных растворов. Низкая удельная электропроводность растворов этих веществ (до дополнительной очистки $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ — $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ $ом^{-1} \cdot мм^{-1}$) говорит о практическом отсутствии примесей электролитов.

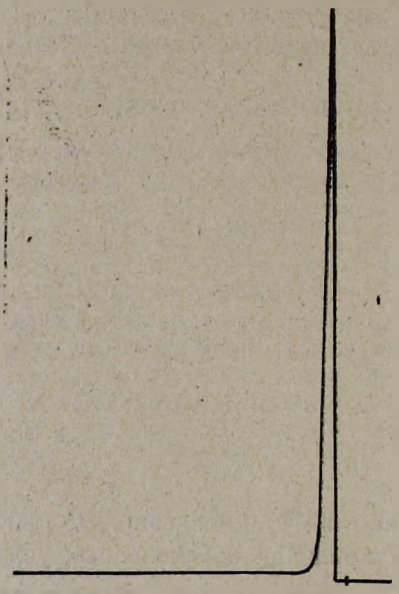


Рис. 1. Хроматограмма очищенного хлоропрена снята на ЛХМ-8М.

Хлоропрен очищался по методике, описанной в работе [1]. На рисунке 1 приведена хроматограмма очищенного нами хлоропрена.

Несмотря на то, что общеизвестными методами нам не удавалось обнаружить примесей, можно полагать, что они существуют в очень малых количествах. Оставалось доказать, что эти ничтожные примеси не оказывают влияния на активацию мономера. Экспериментально установлено [1], что отдельные компоненты системы (и, следовательно, содержащиеся в них примеси) не обладают инициирующей способностью. Можно полагать, что инициатором является окислительно-восстановительная система, компоненты которой находятся в разных фазах и только при смешивании фаз они могут взаимодействовать между собой, инициируя процесс. Однако, как установлено [2], при отсутствии слоя эмульгатора (ниже критической концентрации мицеллообразования) при смешивании фаз полимеризационные процессы не наблюдаются. Считая доказанным, что для самопроизвольной активации мономера необходимо наличие слоя эмульгатора [2], остается предположить, что

необнаруженные нами примеси, если даже инициируют процесс, то только при наличии поверхностных слоев эмульгатора. Но при этом (из-за очень малых количеств примесей) мы должны были наблюдать резкий спад скорости после сравнительно небольшой конверсии или более низкую скорость после предварительной длительной выдержки эмульсионной системы при низкой температуре. Это привело бы к израсходованию компонентов окислительно-восстановительной системы. Однако, как видно из рисунка 2, скорость полимеризации при 40° до 65% конверсии не меняется, а 3-часовая выдержка эмульсии при 19° и дальнейшее проведение процесса при 40° на скорость не влияют. На кривой 1 (рис. 2) приведены также результаты измерений скорости полимеризации, проводимой в темноте в тех же условиях. Эти измерения говорят об отсутствии фотохимического инициирования. По данным зависимости скорости полимеризации от температуры (рис. 3) определена общая энергия активации, равная 18,3 *ккал/мол* [4].

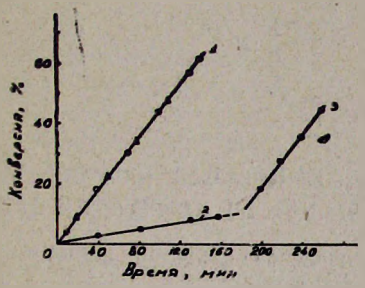


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени: 1 — T=40° (▲) в темноте; 2 — T=19; 3 — T=40°.

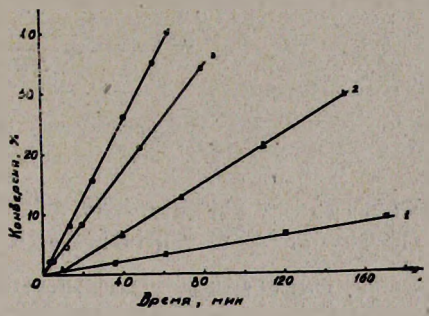


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени при разных температурах: 1 — 19; 2 — 32; 3 — 40; 4 — 45°.

Считая установленным, что причиной самопроизвольной эмульсионной полимеризации является поляризационно-ориентационный эффект [2], имеющий место в гидрофобном участке слоя эмульгатора, мы сочли необходимым установить характер образующихся растущих цепей.

Методом ЭПР нам не удавалось обнаружить радикалов в системе, что, очевидно, можно объяснить низкой стационарной концентрацией последних, влиянием компонентов системы на измерение, гибелью радикалов при приготовлении препаратов и т. д. Однако эффективное ингибирование полимеризации гидрохиноном [2], регулирование молекулярного веса полимера меркаптаном и вид кривых молекулярновесового распределения [3] говорят в пользу радикального характера процесса.

Все изложенное подтверждает справедливость выдвинутых нами предположений о том, что слой эмульгатора является не только основной зоной полимеризационных процессов, но и зоной, где поляризационно-ориентационный эффект, осуществляемый в гидрофобном участ-

ке слоя эмульгатора, играет первостепенную роль в процессе активации мономера и роста цепи.

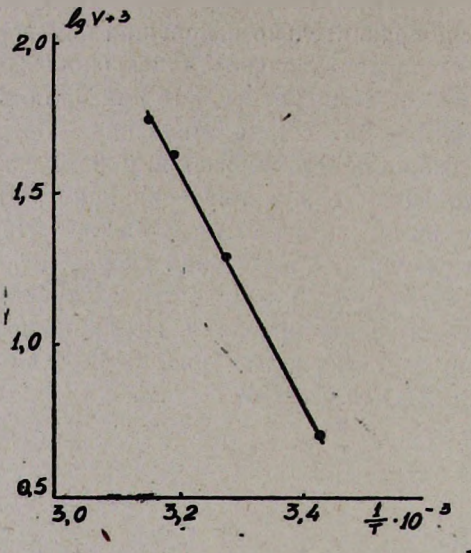


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости от $\frac{1}{T}$.

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ՇԵՐՏԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

IV. ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԻՆՔՆԱԲԵՐԱԲԱՐ ԸՆԹԱՑՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ի. Ա. ԳՐԻՑԿՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Չեզոք միջավայրում, հարուցիչ նյութերի բացակայությամբ կատարված է քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացում ոչ իոնոգեն էմուլգատորի ներկայությամբ։

Ապացուցված է, որ ինքնաբերաբար ընթացող պոլիմերացումը կապված է էմուլգատորի շերտի ներկայության հետ, որը մոնոմերի ակտիվացման համար նպաստավոր պայմաններ է ստեղծում։

Ուսումնասիրված է ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից։ Ստացված տվյալներից ելնելով հաշված է ինքնաբերաբար ընթացող պոլիմերացման ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 18,3 կկալ/մոլ.

ЛИТЕРАТУРА

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. *А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова*, Арм. хим. ж., 24, 660 (1971).
4. *Г. Н. Шенфельд, Неионогенные моющие средства*, Изд. «Химия», Москва. 1965

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.212+546.49

К ПРИМЕНЕНИЮ ТИОПИПЕРИДОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

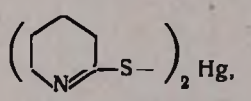
III. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИПЕРИДОНА С МЕРКУРИ- И МЕРКУРО-ИОНАМИ

В. М. ТАРАЯН, А. А. САРКИСЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 IV 1971

Методом потенциометрического и амперометрического титрования, спектрофотометрии и инфракрасной спектроскопии установлено, что меркури-ион взаимодействует с тиопиперидоном в стехиометрическом отношении 1:2 с образованием неустойчивого и нерастворимого соединения:



разлагающегося с выделением сульфида ртути(II). Меркуро-ион взаимодействует с тиопиперидоном аналогичным образом с той лишь разницей, что одновременно с образованием вышеуказанного соединения наблюдается выделение черного осадка элементарной ртути.

Реакция использована для потенциометрического определения миллиграммовых и амперометрического определения микрограммовых количеств меркури- и меркуро-ионов. Изучено влияние сопровождающих ионов.

Рис. 5, табл. 3, библ. ссылок 4.

Ранее опубликованные сообщения были посвящены исследованию реакций тиопиперидона с золотом(III) [1] и серебром [2].

В данной статье изложены результаты исследования реакций тиопиперидона с меркури- и меркуро-ионами.

Экспериментальная часть

Раствор меркуринитрата готовили растворением навески соли и последующим определением титра полученного раствора по точным навескам гарантийного препарата хлорида натрия (индикатор—дифенилкарбазон). Раствор меркуронитрата готовили растворением соли, а определение титра полученного раствора осуществляли йодометрически [3].

Синтез тиопиперидона был проведен ранее описанным способом [1].

Рабочий раствор тиопиперидона готовили растворением точной навески его в ацетоне и далее разбавляли до заданного объема дистиллированной водой. Полученный раствор в конечном объеме содержал около 5% ацетона.

Реакции меркури- и меркуро-ионов с тиопиперидоном исследовались методами потенциометрического и амперометрического титрования и спектрофотометрии.

Исследование систем Hg^{2+} *—тиопиперидон и* Hg_2^{2+} *—тиопиперидон потенциометрическим титрованием.* Измерения проводили на потенциометре ЛПМ-60 М. Индикаторным электродом служил амальгамированный платиновый электрод, а электродом сравнения—меркур-йодидный. Кислотность исследуемых растворов поддерживали в пределах значения pH 1,0.

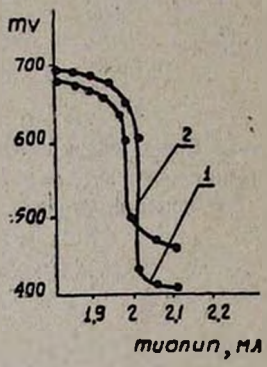


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования меркури- (кр. 1) и меркуро-иона (кр. 2) тиопиперидоном: $[Hg^{2+}] = 4{,}92 \cdot 10^{-2}$; $[Hg_2^{2+}] = 4{,}85 \cdot 10^{-2}$; [тиопип.] $= 4{,}92 \cdot 10^{-2}$ М.

На приведенных кривых рисунка 1 (кр. 1) скачок потенциала наблюдается при стехиометрическом отношении реагирующих компонентов Hg^{2+} : тиопип. = 1 : 2 (табл. 1).

Последующее добавление раствора реагента новых скачков не вызывало. С самого начала титрования раствора меркуринитрата выпадает нерастворимый осадок, который вскоре чернеет.

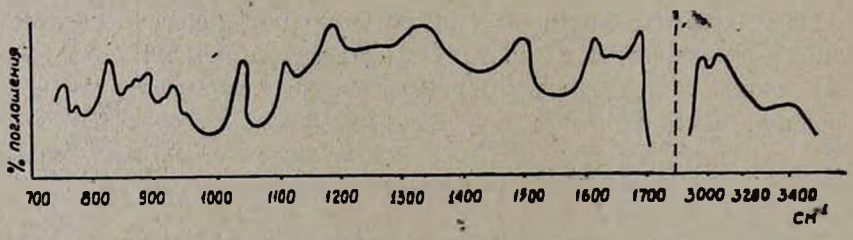


Рис. 2. ИК спектр фильтрата от осадка, образовавшегося при взаимодействии меркури-иона с тиопиперидоном.

По истечении определенного периода времени, когда процесс разложения и изменения окраски осадка полностью завершился, осадок отфильтровали и исследовали его состав. Элементный анализ этого осадка показал, что он не содержит углерода, водорода и азота; а со-

держание ртути и серы в нем примерно соответствует таковому в сульфиде ртути. Согласно теоретическим расчетам, сульфид ртути должен содержать 13,71% серы и 85,9% ртути. Результаты повторных определений этих двух элементов в образующемся осадке показали, что среднее содержание серы в нем равно 14,26%, ртути—86,10%, что соответствует мольному отношению Hg^{2+} : тиопип. = 1 : 1. Таким образом, полученный в описанных условиях осадок представляет собой сульфид ртути. В фильтрате от упомянутого осадка был обнаружен сульфид-ион в количестве, почти равном его содержанию в осадке. После соответствующей обработки фильтрата методом ИК спектроскопии было показано наличие карбонильной и иминной групп в соединении, перешедшем в фильтрат (рис. 2) [4].

При потенциометрическом титровании меркури-иона тиопиперидоном в 0,5—2,0 *н* азотнокислой среде образующееся соединение устойчивее и процесс его разложения начинается заметно позже. Скачок потенциала опять-таки наблюдается при соотношении реагирующих компонентов. Hg^{2+} : тиопип. = 1 : 2. В эквивалентной точке потенциал скачкообразно падает, но вскоре вновь постепенно возрастает до первоначального значения.

Потенциометрическое определение меркури-иона тиопиперидоном осуществимо в присутствии 50-кратного избытка мышьяка, 200-кратного цинка и 15-кратного меди.

При взаимодействии меркуронитрата с тиопиперидоном образующийся осадок, вследствие одновременного выделения элементарной ртути, с самого же начала окрашен в черный цвет. Скачок потенциала в этом случае отмечается также при мольном отношении реагирующих компонентов Hg_2^{2+} : тиопип. = 1 : 2 (рис. 1, кр. 2 и табл. 1).

Исследование систем Hg^{2+} *—тиопиперидон и* Hg_2^{2+} *—тиопиперидон амперометрическим титрованием.* Амперометрическое титрование раствора меркури-иона проводили на вращающемся графитовом электроде по току восстановления определяемого иона (±0,00 *в*) и окисления тиопиперидона (1,5 *в*) при кислотности, равной pH 1,0. Четкость перегиба в конечной точке титрования возрастает при использовании второго из вариантов, а перегиб кривой в обоих случаях соответствует моменту, когда стехиометрическое отношение компонентов Hg^{2+} : тиопип. = 1 : 2 (рис. 3).

Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией меркури-иона при титровании по току восстановления наблюдается в интервале $2{,}69 \cdot 10^{-5} — 3{,}14 \cdot 10^{-4}$ *г-ион* $Hg^{2+}/л$, а во втором случае (по току окисления) этот интервал заметно шире — $5 \cdot 10^{-5} — 3 \cdot 10^{-3}$ *г-ион* $Hg^{2+}/л$.

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования меркури- и меркуро-ионов тиопиперидоном (pH 1,0—0,3)

Взято					Ошибка, %		Взято					Ошибка, %	
0,0492 М р-ра Hg^{2+}, *мл*	Hg^{2+}, *мг*	Затрачено 0,0492 М р-ра, *мл*	Получено Hg^{2+}, *мг*	Мольное отношение Hg^{2+} : тиопип.	абсолютная	относительная	0,0485 М р-ра Hg_2^{2+}, *мл*	Hg_2^{2+}, *мг*	Затрачено 0,0485 М р-ра, *мл*	Получено Hg_2^{2+}, *мг*	Мольное отношение Hg_2^{2+} : тиопип.	абсолютная	относительная
2,00	19,69	4,00	19,69	1:2	±0,00	±0,00	2,00	19,46	4,00	19,46	1:2	±0,0	±0,00
1,50	14,79	3,02	14,88	1:2,01	±0,09	±0,60	1,20	11,68	2,44	11,78	1:2,03	+0,10	+0,90
1,00	9,84	1,99	9,79	1:2	—0,05	—0,50	1,00	9,73	2,00	9,73	1:2	±0,00	±0,00
0,90	8,86	1,83	8,95	1:2,03	+0,09	+1,0	0,80	7,97	1,65	8,03	1:2,06	+0,06	+0,70
0,80	7,87	1,58	7,78	1,1,97	—0,09	—1,10	0,60	5,84	1,20	5,84	1:2	±0,00	±0,00
0,70	6,89	1,40	6,89	1:2	±0,00	±0,00	0,50	4,86	1,00	4,86	1:2	±0,00	±0,00
0,70	6,89	1,39	6,82	1:1,98	—0,07	—1,00							
0,60	5,90	1,18	5,81	1:1,97	—0,09	—1,50							

Амперометрическое титрование меркури-иона при кислотности выше pH 1,0 не проводили, поскольку графитовый электрод неприменим в сильнокислой среде.

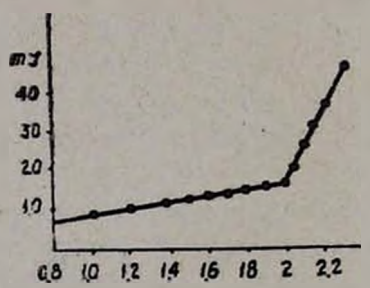


Рис. 3. Кривая амперометрического титрования меркури-иона по току окисления тиопиперидона: $[Hg^{2+}] = 4{,}92 \cdot 10^{-2}$; [тиопип.] $= 4{,}92 \cdot 10^{-2}$ М.

При амперометрическом титровании растворов меркуронитрата перегиб в конечной точке наступает также при мольном отношении Hg_2^{2+} : : тиопип. = 1 : 2. Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией меркуронитрата при титровании по току восстановления наблюдается в интервале концентрации $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ — — $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ *г-ион* Hg_2^{2+}/*л*.

Данные амперометрического титрования меркури- и меркуро-ионов тиопиперидоном приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования меркури- и меркуро-ионов тиопиперидоном (pH 1,56)

	Взято, *мг*	Получено, *мг*	Ошибка, %	
			абс.	относ.
Hg^{2+}	19,74	19,73	−0,01	−0,05
	14,80	14,71	−0,09	−0,60
	14,80	15,05	+0,25	+1,60
	9,87	9,87	±0,00	±0,00
	9,87	9,82	−0,05	−0,50
	4,94	4,99	+0,05	+1,00
	0,99	0,99	±0,00	±0,00
	0,49	0,49	±0,00	±0,00
Hg_2^{2+}	38,92	38,92	±0,00	±0,00
	19,46	20,00	+0,54	+2,07
	9,73	9,82	+0,09	+0,90
	9,73	9,73	±0,00	±0,00

Спектрофотометрическое исследование системы Hg^{2+} ***—тиопиперидон.*** Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А. На рисунке 4 приведены спектры поглощения растворов Hg^{2+}-иона, тиопиперидона, смеси этих растворов в отношении 1:2 и водноацетоновой смеси. Спектр поглощения тиопиперидона при добавлении меркури-иона сме-

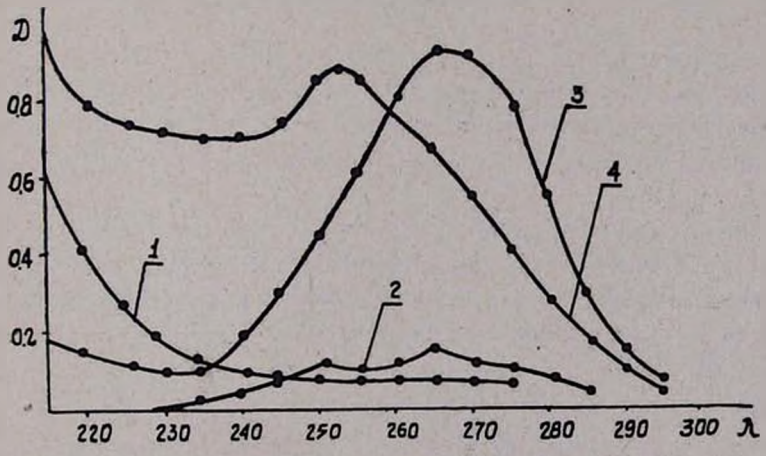


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — $1{,}88 \cdot 10^{-4}$ М р-ра меркури-иона; 2 — водно-ацетоновой смеси; 3 — $1{,}88 \cdot 10^{-4}$ М р-ра тиопиперидона; 4 — $1{,}88 \cdot 10^{-4}$ М растворов меркури-иона и тиопиперидона при соотношении 1 : 2.

щается в более коротковолновую область—свидетельство о химическом взаимодействии меркури-иона с реагентом. Наибольшее отклонение от аддитивности наблюдается в области спектра 235 *нм*.

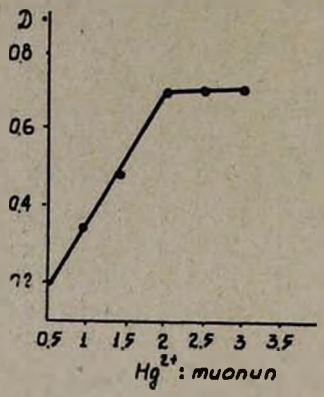


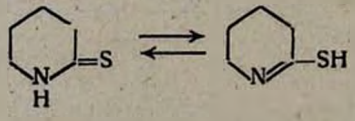
Рис. 5. Исследование системы Hg^{2+}—тиопиперидон методом мольных отношений: $[Hg^{2+}] = [$тиопип.$] = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$ М.

Это обстоятельство было использовано для спектрофотометрического определения отношения компонентов в образующемся соединении методом мольных отношений, т. е. при постоянной концентрации меркурииона и переменной концентрации тиопиперидона. Полученные данные хорошо согласуются с результатами потенциометрического и амперометрического титрований, т. е. перегиб на кривых светопоглощения отмечается при отношении Hg^{2+} : тиопип. = 1 : 2 (рис. 5).

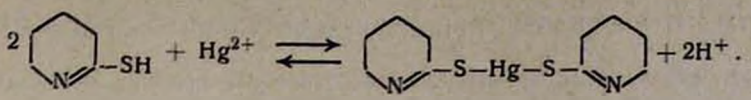
Обсуждение результатов

Исследование систем меркури-ион—тиопиперидон и меркуро-ион—тиопиперидон потенциометрическим и амперометрическим титрованием и спектрофотометрически показало, что указанные компоненты реагируют друг с другом при отношении 1:2 с образованием труднорастворимого осадка.

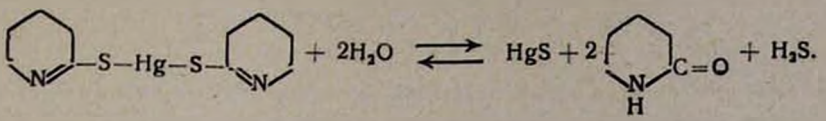
Ранее на примере системы Ag^{+}-ион—тиопиперидон было показано [2], что в растворе, содержащем тиопиперидон, устанавливается тиолактам-тиолактимное таутомерное равновесие с последующим замещением водорода тиольной группы на ион серебра.



В рассматриваемом случае водород тиольной группы замещается на ион ртути(II):



Образующийся белый осадок вскоре гидролитически разлагается (при кислотности pH 1,0) с выделением осадка сульфида ртути(II).



Установлено наличие в фильтрате соответствующего количества серы, а образование пиперидона подтверждено ИК спектроскопией (CO- и NH-группы). Описанное выше разложение тиопиперидоната ртути(II) не мешает применению тиопиперидона в качестве реагента для потенциометрического и амперометрического определений макро- и микроколичеств Hg^{2+}- и Hg_2^{2+}-ионов, поскольку этими методами конечная точка титрования четко отмечается при отношении компонентов 1:2.

С практической точки зрения представляет интерес возможность амперометрического титрования микроколичеств Hg^{2+}-иона тиопиперидоном, осуществимого в довольно широком интервале концентраций в присутствии некоторых посторонних ионов (табл. 3).

Таблица 3

Результаты амперометрического титрования меркури-иона тиопиперидоном в присутствии некоторых посторонних ионов

Hg^{2+}, *мг*		Мольное относительное количество добавляемого иона	Ошибка, %	
взято	получено		абс.	относ.
4,92	4,88	$Hg^{2+} : Cu^{2+} = 1 : 10$	—0,04	—0,80
4,92	4,86	$Hg^{2+} : Tl^{1+} = 1 : 12$	—0,06	—1,20
4,92	4,88	$Hg^{2+} : Zn^{2+} = 1 : 200$	—0,04	—0,80
4,92	4,90	$Hg^{2+} : AsO_4^{3-} = 1 : 40$	—0,02	—0,40
4,92	4,90	$Hg^{2+} : Br^{3+} = 1 : 200$	—0,02	—0,40
4,92	4,89	$Hg^{2+} : Cd^{2+} = 1 : 200$	—0,03	—0,60

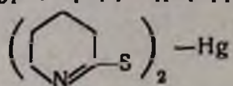
ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

III. ՄԵՐԿՈՒՐԻ- և ՄԵՐԿՈՒՐՈ-ԻՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Պոտենցիոմետրիկ, ամպերամետրիկ տիտրման և սպեկտրաֆոտոմետրիկ, ինչպես նաև ԻԿ-սպեկտրասկոպիական եղանակներով հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ թիոպիպերիդոնը մերկուրի-իոնի հետ փոխազդում է, առաջացնելով



անկայուն միացությունը, որը քայքայվում է սնդիկի (II) *սուլֆիդ առաջացնելով։*

Մերկուրո-իոնը թիոպիպերիդոնի հետ փոխազդում է նույն կերպ՝ միայն այն տարբերությամբ, որ բացի վերը նշված նյութի առաջացումից, միաժամանակ նկատվում է տարրային սնդիկի սև նստվածքի գոյացում։

Այս ռեակցիան օգտագործվում է մերկուրի- և մերկուրո-իոնների միլիգրամային քանակների պոտենցիոմետրիկ և միկրոգրամային քանակների ամպերամետրիկ որոշման համար։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, А. А. Саркисян,* Арм. хим. ж., 19, 932 (1966).
2. *В. М. Тараян, А. А. Саркисян,* Арм. хим. ж., 21, 662 (1968).
3. *В. М. Тараян,* Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.
4. «Применение спектроскопии в химии», Под ред. В. Веста, Изд. ИЛ, Москва, 1959, стр. 421.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547-314

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ 3-КАРБОКСИ-4-МЕТИЛ-5,5-ДИАЛКИЛ-Δ^3-БУТЕНОЛИДОВ И ИХ РАЗЛОЖЕНИЕ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 28 I 1971

Изучена солеобразующая способность 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов с различными аминами и термическое разложение полученных солей. Разложение аммониевых солей в зависимости от характера амина протекает в двух направлениях с образованием соответствующих амидолактонов и 4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

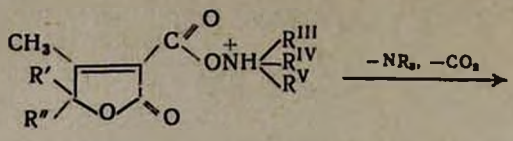
Известно, что 3-карбэтокси-4-метил-5,5диалкил-Δ^3-бутенолиды гидролизуются в присутствии кислот и оснований с образованием 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов [1, 2].

В данной работе изучалась солеобразующая способность указанных кислот с аминами и разложение этих солей. Показано, что эти ненасыщенные кислоты легко и с хорошими выходами дают аммониевые соли при обработке их водными растворами различных аминов при комнатной температуре.

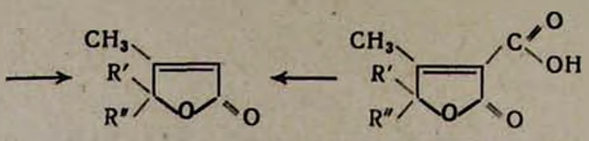
Так, при взаимодействии 3-карбокси-4,5,5-триметил- и 3-карбокси-4-метил-5,5-пентаметилен-Δ^3-бутенолидов с аммиаком, метиламином, диметиламином, анилином и бензиламином с хорошими выходами получены соответствующие соли. Некоторые из них были получены ранее [1].

Все соли—водорастворимые кристаллические вещества.

Изучение разложения этих солей показало, что реакция протекает в двух направлениях с образованием соответствующих амидолактонов [2] и воды или с выделением свободного амина, углекислого газа и 4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов. Так, например, при разложении солей 3-карбоксилактонов с аммиаком, метиламином, диметиламином и диэтиламином выделяются углекислый газ, амины и получаются 4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолиды, строение которых доказано встречным синтезом—декарбоксилированием 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов [1, 2].



I (а—е)



II III (а—б)

I. а) $R^I = R^{II} = CH_3$, $R^{III} = R^{IV} = R^V = H$

б) " $R^{III} = R^{IV} = R^V = CH_3$

в) " $R^{III} = H$, $R^{IV} = R^V = CH_3$

г) " $R^{III} = H$, $R^{IV} = R^V = C_2H_5$

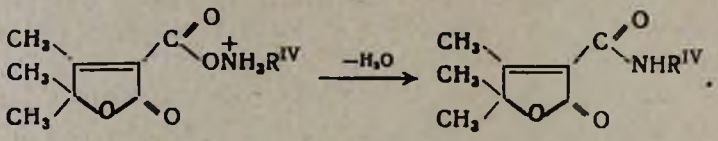
д) R, $R^{II} = (CH_2)_5$, $R^{III} = R^{IV} = R^V = H$,

е) " $R^{III} = H$, $R^{IV} = R^V = CH_3$

III. а) $R^I = R^{II} = CH_3$

б) $R^I R^{II} = (CH_2)_5$

При разложении солей с анилином и бензиламином получаются соответствующие амиды, константы которых полностью совпадают с константами ранее синтезированных амидов [1]:



$R^{IV} = C_6H_5$; $CH_2C_6H_5$

Экспериментальная часть

Кислотный гидролиз 3-карбэтокси-4-метил-5,5-пентаметилен-Δ^3-бутенолида. Смесь 6 *г* (0,025 моля) указанного эфиролактона и 25 *мл* 20%-ного раствора серной кислоты нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 8—10 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из гептана. Получают 3 *г* (58%) 3-карбокси-4-метил-5,5-пентаметилен-Δ^3-бутенолида с т. пл. 144—145°. Найдено %: C 62,40; H 7,1. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 62,8; H 6,7.

Взаимодействие 3-карбокси-4,5,5-триалкил-Δ^3-бутенолидов с аминами. Смесь 0,02 моля 3-карбокси-4,5,5-триалкил-Δ^3-бутенолида и амина оставляют при комнатной температуре на 10—15 часов. Удаляют растворитель и получают соответствующие аммониевые соли (табл.).

Таблица

Соли 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов с аминами (продолжительность реакции 10—15 часов при комнатной температуре)

III	Амин	I			Выход, %	Т. пл °С	Анализ, % найдено			Анализ, % вычислено		
		R^{III}	R^{IV}	R^{V}			C	H	N	C	H	N
$R' = R'' = CH_3$	CH_3NH_2	H	CH_3	H	55,0	110—112 (из бензола)	53,40	7,18	6,41	53,70	7,40	6,90
»	$(CH_3)_2NH$*	H	CH_3	CH_3	58,0	125—126 (из толуола)	55,60	7,94	6,70	55,70	7,80	6,50
»	$(C_2H_5)_2NH$	H	C_2H_5	C_2H_5	63,0	67—68 (из ацетона)	49,51	8,30	5,48	49,30	8,60	5,70
»	$C_6H_5CH_2NH_2$	H	H	$CH_2C_6H_5$	75,0	125—126 (промыли эфиром)	64,70	7,28	4,78	64,90	6,86	5,05
»	$C_6H_5NH_2$	H	H	C_6H_5	58,0	98—99 (из толуола)	63,79	6,33	5,09	63,80	6,40	5,30
»	NH_3	H	H	H	63,0	151—152 (промыли эфиром)	51,67	7,10	7,57 7,51	51,30	6,95	7,40
$R'R'' = (CH_2)_5$	NH_3	H	H	H	54,0	172—173 (промыли ацет.)	58,23	7,35	5,84	58,10	7,48	6,10
»	$(CH_3)_2NH$	H	CH_3	CH_3	60,5	127—128 (из ксилола)	61,00	8,42	5,56	61,17	8,23	5,48

* Эта соль получается также при пропускании диметиламина через бензольный раствор лактонокислоты и при взаимодействии 3-карбэтокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида с водным раствором диметиламина [2].

Термическое разложение аммониевой соли 3-карбокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида. Нагревают 2 *г* (0,0106 моля) аммониевой соли на металлической бане при 160—190° до прекращения выделения углекислого газа. Охлаждают и остаток перекристаллизовывают из гексана или петролейного эфира. Получают 1,04 *г* (78%) 4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида с т. пл. 41—42°. Найдено %: C 66,49; H 7,66, $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: C 66,66; H 7,9.

Декарбоксилирование 3-карбокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида. Смесь 4 *г* (0,023 моля) 3-карбокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида и бронзы нагревают на металлической бане при 200° до прекращения выделения углекислого газа. После перекристаллизации получают 1,6 *г* (53%) 4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида с т. пл. 41—42° (из петр. эфира). Лит. данные [1]: т. пл. 41—43°, т. кип. 97—99°/12 *мм*.

4,5,5-Триметил-Δ^3-бутенолид получается также разложением метиламмониевой соли с выходом 50%, диметиламмониевой соли с выходом 53%, диэтиламмониевой соли с выходом 52%.

Разложение диметиламмониевой соли 3-карбокси-4-метил-5,5-пентаметилен-Δ^3-бутенолида. Аналогично описанному, при разложении 3 *г* (0,011 моля) диметиламмониевой соли 3-карбокси-4-метил-5,5-пентаметилен-Δ^3-бутенолида получают 1,3 *г* (72,7%) 4-метил-5,5-пентаметилен-Δ^3-бутенолида с т. пл. 43—44° (из петр. эфира). Найдено %: C 73,2; H 8,9. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 73,00; H 9,1.

Разложение анилиновой соли 3-карбокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида. Нагревают 1,8 *г* (0,006 моля) анилиновой соли 3-карбокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида при 180° в течение 0,5 часа. Наблюдается выделение воды и получается 1,13 *г* (63%) анилида с т. пл. 96—97° (из петр. эфира) [3]. Смешанная проба с анилидом лактона депрессии т. пл. не дает. Лит. данные [3]; т. пл. анилида 96,5—98° (из петр. эфира).

Разложение бензиламмониевой соли 3-карбокси-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолида. Аналогично описанному, при нагревании 2 *г* (0,007 моля) указанной соли при 180—200° выделяется вода и получается 1,8 *г* (60%) бензамида лактонокислоты с т. пл. 86—88° (из гексана) [3]. Смешанная проба с бензамидом лактона депрессии т. пл. не дает. Лит. данные [3]: т. пл. бензамида 87,5—88 (из петр. эфира).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VII. 3-ԿԱՐԲՈՔՍԻ-4-ՄԵԹԻԼ-5,5-ԴԻԱԼԿԻԼ-Δ^3-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ

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

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված են տարբեր ամիններով 3-կարբոքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ^3-բուտենոլիդների աղագոյացման ռեակցիան և ստացված աղերի ջերմային քայքայումը։

Ցույց է տրված, որ 3-կարբօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ^3-բուտենոլիդները սենյակային ջերմաստիճանում ամինների ջրային լուծույթներով մշակելիս հեշտ և լավ ելքերով առաջացնում են ամոնիումային աղեր։

Ստացված աղերը ջերմային քայքայման ենթարկելիս առաջացնում են կամ համապատասխան ամիդոլակտոններ, կամ 4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ^3-բուտենոլիդներ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян* ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. *Л. А. Павлова, В. В. Белогородский, Э. Д. Венус-Данилова,* ЖОХ, 36, 1386 (1966).
3. *А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 24, 688 (1971).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+542.951.2

СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАЦЕТАЛЕЙ β-N,N-ДИАЛКИЛАМИНОБУТИРАЛЬДЕГИДОВ

Л. З. КАЗАРЯН и Ц. Х. ВАРДАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 II 1971

Синтезирован ряд диалкилацеталей β-N, N-диалкиламино-бутиральдегидов. Табл. 1, библ. ссылок 6.

Было показано, что при взаимодействии поливинилацетата с β-N, N-диметиламинодиметилбутиралем в присутствии хлористого водорода в среде метанола имеет место обменная реакция, приводящая к образованию поливиниламинобутиралей с разным содержанием в них азота в зависимости от условий реакции [1]. Для получения поливиниламинобутиралей с другими аминогруппами и изучения кинетики реакции их образования оказалось необходимым осуществить синтез ряда аминобутиралей.

Синтез этих аминоацеталей представляет интерес и с точки зрения их физиологической активности, так как некоторые их аналоги известны как антигельментики [2] и являются промежуточными продуктами в синтезе ряда запатентованных препаратов [3].

Синтез диалкилацеталей β-аминобутиральдегидов осуществлен взаимодействием β-хлордиалкилбутиралей с соответствующими аминами в присутствии йодистого натрия [4] в среде соответствующего ацеталю спирта.

$$CH_3CHClCH_2CH(OR)_2 + 2HN(R')_2 \longrightarrow (R')_2NH\cdot HCl + (R')_2NCH(CH_3)CH_2CH(OR)_2$$

В таблице приведены характеристики синтезированных аминоацеталей, строение которых подтверждено данными ИК спектрального анализа. В спектрах имеется интенсивное поглощение в области 1030—1180 $см^{-1}$, свидетельствующее о наличии ацетальных групп [5].

Экспериментальная часть

Синтез диалкилацеталей β-хлорбутиральдегида осуществлен по прописи [6] с той разницей, что для связывания образующейся при реакции воды применяли безводный сульфат магния. Выходы составляют 50—80%.

Аминоацетали	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*
	40	110/12
	46	152/8
	43	160/8
$(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH(OC_3H_7)_2$	46	102/7
$(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH(OCHCH_3CH_3)_2$	42	95/1

* М — найдено по содержанию азота.

Таблица

n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Молекулярная формула	M* найдено	M* вычислено
1,4540	0,9411	58,09	58,02	$C_{11}H_{23}O_2N$	201,87	201,33
1,4550	0,9125	76,40	76,50	$C_{15}H_{31}O_2N$	257,64	257,42
1,4450	0,9304	74,07	73,52	$C_{14}H_{29}O_3N$	259,80	259,39
1,4310	0,8734	64,31	64,84	$C_{13}H_{27}O_2N$	217,64	217,35
1,4485	0,9028	63,95	64,74	$C_{13}H_{27}O_2N$	217,46	217,35

Синтез дипропилацеталя β-морфолинобутиральдегида. Смесь 17,4 *г* (0,2 моля) морфолина, 20,85 *г* (0,1 моля) свежеперегнанного дипропилацеталя β-хлорбутиральдегида, 15 *г* (0,1 моля) безводного йодистого натрия и 50 *мл* пропанола перемешивается при 90—95° в течение 30 часов. Выпавший после перегонки пропанола осадок отделяется фильтрованием. К фильтрату с целью связывания аминобутираля прибавляется 6 *г* (0,1 моля) ледяной уксусной кислоты. Непрореагировавший β-хлорбутираль удаляется экстракцией абсолютным эфиром. К остатку присоединяется водный слой, полученный промывкой эфирных вытяжек, и при охлаждении обрабатывается концентрированным водным раствором щелочи. Выделившийся аминобутираль экстрагируется эфиром. После высушивания и удаления эфира получается 11,2 *г* (43%) дипропилацеталя β-морфолинобутиральдегида с т. кип. 160°/8 *мм*; d_4^{20} 0,9304; n_D^{20} 1,4450; MR_D 74,07, вычислено 73,52; M 259,8, вычислено 259,39. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1045—1180 $см^{-1}$), группы.

Описанным способом были получены диметил-, дипропилацетали β-пиперидинбутиральдегида.

Синтез дипропилацеталя и диизопропилацеталя β-N,N-диметиламинобутиральдегида осуществляется вышеописанным способом с той лишь разницей, что реакция проводится в металлической бомбе.

Данные приведены в таблице.

β-N,N-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԿԱՐԱԳԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐԻ ԴԻԱԼԿԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Զ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ց. Խ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Մենք ցույց էինք տվել, որ կատալիտիկ քանակով քլորաջրածնի ներկայությամբ մեթանոլի միջավայրում պոլիվինիլացետատի և β-N, N-դիմեթիլամինակարագալդեհիդի դիմեթիլացետալի միջև տեղի է ունենում փոխանակման ռեակցիա, որը հանգեցնում է ազոտի տարբեր պարունակությամբ պոլիվինիլամինաբուտիրալների առաջացման։ Այլ ամինախմբերով պոլիվինիլամինաբուտիրալների սինթեզման և նրանց առաջացման ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրման համար անհրաժեշտ էր սինթեզել մի շարք ամինաբուտիրալներ։ Սինթեզել ենք հինգ նոր β-N, N-դիալկիլամինաբուտիրալներ, որոնք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել իբրև ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութեր, քանի որ նրանց համանմանները գրական տվյալների համաձայն որդատպան նյութեր են։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. З. Казарян К. Ц. Тагмазян, Ц. Х. Варданян*, Арм. хим. ж., 23, 1019 (1970).
2. *A. R. Surrey*, Пат. США, 3071613; [С. А., 59, 513 (1963)].
3. *M. Saindliver*, Пат США, 2929844; [С. А., 5429 (1960)].
4. *A. Wohl*, Ber., 39, 1953 (1906).
5. *K. Fujiki, M. Daigaku, N. Kenkyu Hokoku*, NO, 567; [С. А., 61, 3820c (1963)].
6. *A. Wohl, F. Frank*, Ber., 35, 1905 (1902).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+546.287

СИНТЕЗ α,ω-ДИ(АМИНО)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. АНДРИАНОВ, В. В. АСТАХИН, М. О. МЕЛИКЯН и В. К. ПЫЖОВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 IX 1970

Аммонолизом α,ω-дихлорполиорганосилоксанов с числом атомов кремния от 2 до 5 получены и охарактеризованы линейные α,ω-диамины: α,ω-ди(амино)тетраэтил-α,ω-ди(амино)диэтилдипропилдисилоксаны; α,ω-ди(амино)гексаэтил-, α,ω-ди(амино)триэтилтрипропилтрисилоксаны; α,ω-ди(амино)октаэтил-, α,ω-ди(амино)тетраэтилтетрапропилтетрасилоксаны и α,ω-ди(амино)декаэтилпентасилоксан. В качестве исходных получены и охарактеризованы α,ω-дихлордиэтилдипропилди-, α,ω-дихлортриэтилтрипропилтри-, α,ω-дихлордекаэтилпентасилоксаны.

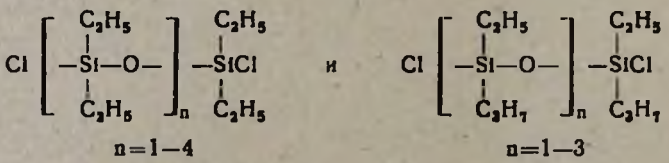
Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 5.

α,ω-Дифункциональные соединения представляют интерес как исходные вещества при получении высокомолекулярных кремнийорганических и смешанных кремнийорганических—органических полимеров методом поликонденсации. В частности, α,ω-ди(амино)полиорганосилоксаны как линейные диамины могут представить интерес в качестве исходных веществ для получения высокомолекулярных соединений полиамидного типа.

Из литературных данных известно, что при аммонолизе α,ω-ди(хлор)диметилсилоксанов получаются как циклические соединения—силазоксаны, так и линейные—диамины. Согласно этим данным, аммонолиз α,ω-ди(хлор)диметилсилоксанов с числом атомов кремния от 2 до 6 приводит к образованию циклических силазоксанов [1], а аммонолиз тех же соединений с числом атомов кремния 7 и выше — к линейным α,ω-ди(амино)диметилсилоксанам [2].

Аммонолиз 1,3-дихлор-1,1-диметил-3,3-диэтилсилоксана приводит к образованию также циклического соединения [1а].

В настоящей работе нами исследован аммонолиз α,ω-дихлордиэтилсилоксанов и α,ω-дихлорэтилпропилсилоксанов с общими формулами

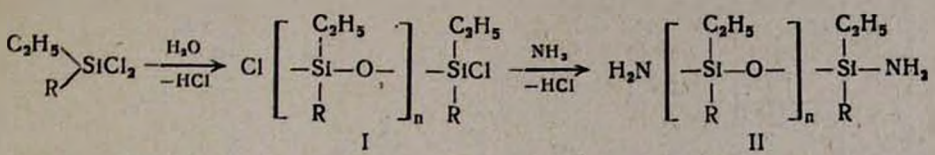


n=1—4 и n=1—3

Исходные α,ω-дихлордиалкилсилоксаны I получены неполным гидролизом диалкилдихлорсиланов по аналогии с описанным в литературе неполным гидролизом диметилдихлорсилана [3] и теломери-

зацией гексаалкилциклотрисилоксанов с диалкилдихлорсиланами, описанными нами ранее [4]. Из исходных α,ω-дихлорполиорганосилоксанов впервые нами получены и описаны α,ω-дихлордекаэтилпента-, α,ω-дихлордиэтилдипропилди-, α,ω-дихлортриэтилтрипропилтрисилоксаны. Некоторые физические константы и данные элементного анализа этих соединений приведены в таблице 2.

При исследовании аммонолиза указанных соединений было обнаружено, что в этом случае ход реакции иной, по сравнению с аммонолизом описанных в литературе соединений аналогичного порядка. Во всех случаях, судя по данным элементного анализа и ИК спектров, нами получены только линейные α,ω-диамины, согласно следующему уравнению:



I II

1. $R=C_2H_5$, n=1; 2. $R=C_2H_5$, n=2; 3. $R=C_2H_5$, n=3; 4. $R=C_2H_5$, n=4;
5. $R=C_3H_7$, n=1; 6. $R=C_3H_7$, n=2; 7. $R=C_3H_7$, n=3.

Полученные соединения жидкости. Выходы, некоторые физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице 1.

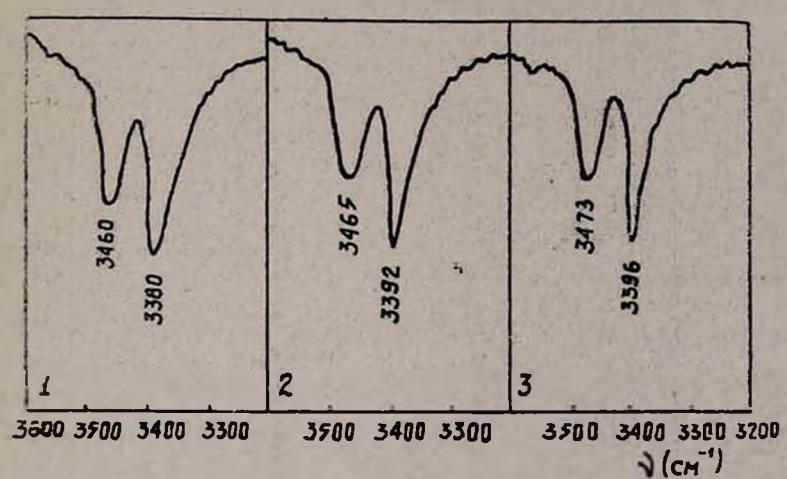


Рис. ИК спектры ди(амино)этилпропилсилоксанов:
1 — $H_2N[Si(C_2H_5)(C_3H_7)O]Si(C_2H_5)(C_3H_7)NH_2$;
2 — $H_2N[Si(C_2H_5)(C_3H_7)O]_2Si(C_2H_5)(C_3H_7)NH_2$;
3 — $H_2N[Si(C_2H_5)(C_3H_7]O]_3Si(C_2H_5)(C_3H_7(NH_2$.

ИК спектры ди(амино)этилпропилсилоксанов (рис.) указывают на отсутствие деформационных колебаний в области ~905 и ~1170 $см^{-1}$, характерных для группы >NH. Наличие валентных колебаний в области 3380—3396 и 3460—3473 $см^{-1}$, характерных для группы NH_2, подтверждает линейный характер указанных соединений.

Таблица 1

Вещества II	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Выход, %	Анализ, %							
								C		H		Si		N	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$R=C_2H_5$, n=1	56/0,5	$C_8H_{24}N_2OSi_2$	1,4362	0,9089	63,44	63,54	52,5	44,36	43,58	10,81	10,97	25,29	25,48	12,65	12,69
$R=C_2H_5$, n=2	98/0,5	$C_{12}H_{34}N_2O_2Si_3$	1,4377	0,9272	91,29	91,44	86,6	44,77	44,66	10,47	10,62	26,23	26,11	8,27	8,68
$R=C_2H_5$, n=3	144—145/1	$C_{16}H_{44}N_2O_3Si_4$	1,4400	0,9391	119,1	119,34	64,7	45,63	45,22	10,28	10,43	26,30	26,44	6,54	6,59
$R=C_2H_5$, n=4	154—155/0,5	$C_{20}H_{54}N_2O_4Si_5$	1,4413	0,9478	146,92	147,24	64,5	45,61	45,57	10,54	10,32	26,13	26,64	4,99	5,31
$R=C_3H_7$, n=1	68/2	$C_{10}H_{28}N_2OSi_2$	1,4390	0,8959	72,94	72,80	72,5	48,03	48,32	11,46	11,35	22,83	22,60	11,2	11,2
$R=C_3H_7$, n=2	106—107/2	$C_{15}H_{36}N_2O_2Si_3$	1,4404	0,9136	105,3	105,33	84,4	49,59	49,39	11,02	11,06	23,46	23,10	7,26	7,67
$R=C_3H_7$, n=3	153—155/1	$C_{20}H_{48}N_2O_3Si_4$	1,4423	0,9223	138,00	137,86	82,7	49,83	49,94	10,72	10,90	23,28	23,35	5,84	5,82

Таблица 2

Вещества I	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ, %							
							C		H		Si		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$R=C_2H_5$, n=4	172—175/1—2	$C_{20}H_{50}Cl_2O_4Si_5$	1,4436	1,0033	149,70	150,40	42,36	42,44	9,29	8,9	24,55	24,81	12,35	12,53
$R=C_3H_7$, n=1	58/1,5	$C_{10}H_{24}Cl_2OSi_2$	1,4410	0,9974	76,09	75,96	42,56	41,79	8,8	8,4	19,91	19,54	24,57	24,67
$R=C_3H_7$, n=2	92/1	$C_{15}H_{36}Cl_2O_2Si_3$	1,4429	0,9857	108,55	108,49	44,06	44,63	9,33	8,98	20,70	20,87	18,05	17,56

ИК спектры сняты Л. В. Хажакяном, за что авторы выражают ему благодарность.

Экспериментальная часть

Неполный гидролиз диэтилдихлорсилана. К раствору 707 *г* диэтилдихлорсилана в 700 *мл* эфира медленно в течение 2 часов прибавлялась смесь 60,75 *г* воды и 60 *мл* диоксана (из расчета 0,75 моля воды на 1 моль дихлорида). После отгонки эфира и диоксана остаток фракционирован на колонке. Выделены следующие фракции:

1) 69°/1—2 *мм* — 150 *г*; n_D^{20} 1,4370; % Cl: найдено 27,31. $C_8H_{20}Cl_2OSi_2$. Вычислено %: Cl 27,34 (1,3-дихлортетраэтилдисилоксан). Лит. данные: т. кип. 85—90°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4363 [5].

2) 99°/1—2 *мм* — 99,8 *г*; n_D^{20} 1,4390; % Cl: найдено 19,96. $C_{12}H_{30}Cl_2O_2Si_3$. Вычислено %: Cl 19,61 (1,5-дихлоргексаэтилтрисилоксан). Лит. данные: т. кип. 90—131°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4393 [5].

3) 132°/1—2 *мм* — 39 *г*; n_D^{20} 1,4416; % Cl: найдено 14,67. $C_{16}H_{40}Cl_2O_3Si_4$. Вычислено %: Cl 15,29 (1,7-дихлороктаэтилтетрасилоксан). Лит. данные: т. кип. 131—145°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4398 [5].

4) 172—175°/1—2 *мм* — 18,4 *г* (1,9-дихлордекаэтилпентасилоксан).

Физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице 2.

Неполный гидролиз этилпропилдихлорсилана. По аналогии с гидролизом диэтилдихлорсилана, из 186 *г* этилпропилдихлорсилана при фракционировании выделены следующие фракции:

1) 58°/1,5 *мм* — 36 *г* (1,3-дихлордиэтилдипропилдисилоксан).

2) 92°/1 *мм* — 15,3 *г* (1,5-дихлортриэтилтрипропилтрисилоксан).

Физические константы и данные элементного анализа приведены в таблице 2.

1,7-Дихлортетраэтилтетрапропилтетрасилоксан. Получен теломеризацией триэтилтрипропилциклотрисилоксана с этилпропилдихлорсиланом и описан нами раньше [4].

α,ω-Ди-(амино)диалкилсилоксаны (II). В колбу с обратным холодильником, охлаждаемым ацетоном и твердой двуокисью углерода, конденсировался аммиак. При перемешивании из капельной воронки медленно прибавлялся соответствующий α,ω-дихлордиалкилсилоксан в избыток аммиака и затем в 2-кратном количестве по отношению к хлориду абсолютный эфир. Холодильник заменялся охлаждаемым проточной водой. Перемешивание продолжалось до испарения аммиака. Образующийся при реакции хлористый аммоний отделялся фильтрацией. После отгонки эфира, продукт перегонялся в вакууме-

α,ω-ДИ(АМИНА)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. АНДРИАНОВ, В. В. АСТАХИН, М. О. МЕЛИКЯН и В. К. ПЫЖОВ

Аннотация

Описано получение α,ω-ди(амина)полиорганосилоксанов из α,ω-ди(хлора)полиорганосилоксанов.

Этим методом получены и описаны α,ω-ди(амина)тетраэтилдисилоксан, α,ω-ди(амина)гексаэтилтрисилоксан, α,ω-ди(амина)октаэтилтетрасилоксан, α,ω-ди(амина)гексаэтилциклотрисилоксан, α,ω-ди(амина)тетраэтилдифенилдисилоксан, α,ω-ди(амина)тетраэтилдиметилдисилоксан и α,ω-ди(амина)тетраэтилтетраметилтетрасилоксан. Впервые получены и описаны α,ω-дихлортетраэтилдисилоксан, α,ω-дихлортетраэтилдифенилдисилоксан и α,ω-дихлортетраэтилдиметилдисилоксан.

ЛИТЕРАТУРА

1. а) *Н. Н. Соколов*, ЖОХ, 29, 258 (1959); б) *C. R. Krüger, E. G. Rochow*, Angew. Chem., 74, 491 (1962); в) *C. R. Krueger, E. G. Rochow*, Inorgan. Chem., 2, 1295 (1963); г) *J. G. Murray, R. K. Griffith*, J. Org. Chem., 29, 1215 (1964).
2. *К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, В. Н. Таланов*, Изв. АН СССР. ОХН, 1963, 2045.
3. *W. Pantnode, D. F. Wilcock*, J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
4. *К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов*, Арм. хим. ж., 21, 317 (1968).
5. *А. А. Жданов К. А. Андрианов, А. А. Богданова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1261.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 541.69+542.91+547.233

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

III*. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-(3,3-ДИАРИЛПРОПИЛ)-N-АРИЛ(ДИФЕНИЛ)АЛКИЛАМИНОВ

А. Л. МНДЖОЯН, Э. А. МАРКАРЯН, Р. С. БАЛАЯН
О. М. АВАКЯН и А. С. ЦАТИНЯН

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

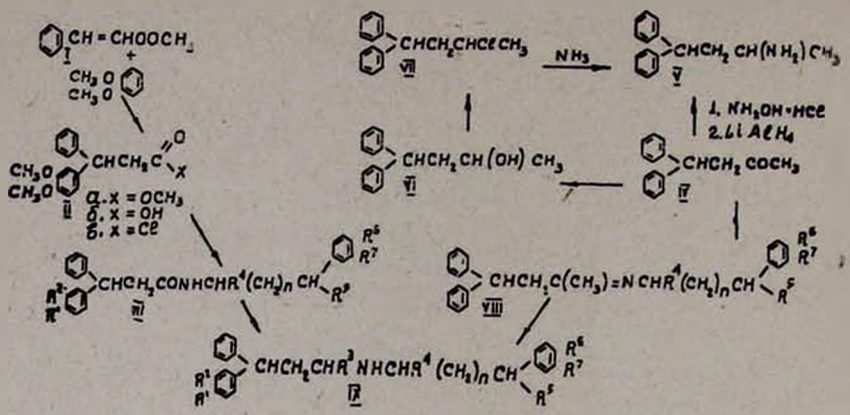
Поступило 15 VII 1970

Конденсацией хлорангидрида 3-(3′,4′-диметоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (IIв), 4,4-дифенилбутанона-2 (IV) с фенамином, гомовератриламином и 4,4-дифенил-2-аминобутаном (V) получены соответственно амиды III и основания Шиффа VIII. Восстановлением алюмогидридом лития (АГЛ) амидов III и оснований Шиффа VIII получены вторичные амины IX. Чистота соединений проверена в тонком слое окиси алюминия. Изучены их ИК спектры и фармакологические свойства.
Табл. 2, библ. ссылок 5.

Для дальнейшего изучения влияния отдельных групп на фармакологические свойства некоторых арилалкиламинов [1,2] нами предпринят синтез соединений с общей структурой IX, где в отличие от ранее опубликованных [2], имеется дополнительная метильная группа в α-положении к азоту и метоксильные группы в бензольном кольце. Синтез осуществлен по приведенной схеме.

Конденсацией вератрола с метиловым эфиром коричной кислоты в присутствии треххлористого алюминия в среде нитробензола получен метиловый эфир 3-(3′,4′-диметоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (IIа) [4]. Омылением последнего получена соответствующая кислота (IIб), взаимодействием которой с хлористым тионилом синтезирован хлорангидрид IIв. Конденсацией последнего с гомовератриламином, фенилизопропиламином и дифениламинобутаном получены амиды III. Чистота амидов проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия. ИК спектры амидов обнаруживают полосы поглощения $-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}$ при 1645 ± 5 и $HN\diagup\!\!\diagdown$ амида при 3290 ± 5 $см^{-1}$. Восстановлением АГЛ в эфирном растворе III превращены во вторичные амины IX (а, б, в). Чистота их проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия.

* Сообщение II см. [2].



	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	n
а*	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	H	H	H	0
б	OCH_3	OCH_3	H	H	H	OCH_3	OCH_3	0
в	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	C_6H_5	H	H	1
г	H	H	CH_3	CH_3	H	H	H	0
д	H	H	CH_3	H	H	OCH_3	OCH_3	0
е	H	H	CH_3	CH_3	C_6H_5	H	H	1

* См. [2]

ИК спектры обнаруживают полосы поглощения NH- при 3300±5 $см^{-1}$. Для получения соединений, имеющих метильную группу в α-положении к азоту в дифенильном фрагменте, мы исходили из 4,4-дифенилбутанона-2 (IV) [3]. При взаимодействии последнего с солянокислым гидроксиламином получен оксим дифенилбутанона, восстановлением которого АГЛ синтезирован 4,4-дифенил-2-аминобутан (V). С другой стороны, IV гидрирован АГЛ в 4,4-дифенилбутанол-2 (VI). Взаимодействием VI с хлористым тионилом в абсолютном бензоле синтезирован 4,4-дифенил-2-хлорбутан (VII). Нагреванием VII с насыщенным спиртовым раствором аммиака осуществлен встречный синтез V. Идентичность аминов, полученных двумя методами, подтверждается данными газожидкостной хроматографии, ИК спектром и другими физико-химическими данными.

Конденсацией IV с фенилизопропиламином, дифенил-2-аминобутаном и гомовератриламином получены основания Шиффа VIII. ИК спектры имеют характерное поглощение—C=N при 1645±5 $см^{-1}$. Восстановлением VIII АГЛ получены соответствующие вторичные амины IX (г, д, е). Чистота продуктов проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия. ИК спектры обнаруживают полосы поглощения NH в области 3300 $см^{-1}$. Полосы поглощения C=N отсутствуют.

Исследовано симпатолитическое и адренолитическое действие гидрохлоридов IX (а-е) на семявыносящем протоке крысы (табл. 1). Все препараты, за исключением IXе, проявляют значительную симпатолитическую активность, которая длится дольше всех у IXд. Соединения IX (а, г, д) к тому же оказывают четкое адренолитическое действие.

Таблица 1

Симпатолитическое и адренолитическое действие гидрохлоридов IX (а—е) в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* в опытах на семявыносящем протоке крысы

Гидрохлориды	Уменьшение амплитуды сокращений протока, вызванных трансмуральным электрическим раздражением, % к контролю		Уменьшение амплитуды сокращений протока, вызванных адреналином ($1 \cdot 10^{-5}$ *г/мл*), % к контролю	
	через 10 минут	через 60 минут	через 10 минут	через 60 минут
V	87 (82,5 ÷ 91,5)	43 (6,4 ÷ 79,6)	11 (—16,2 ÷ 38,2)	35 (—1,6 ÷ 71,6)
IXа	81 (61,5 ÷ 100,5)	50 (25 ÷ 75)	37 (—5,7 ÷ 79,7)	17 (—10,5 ÷ 44,5)
IXб	87 (80,9 ÷ 93,1)	67 (50,3 ÷ 83,7)	29 (6,5 ÷ 51,5)	37 (—5,9 ÷ 79,9)
IXв	55 (35,6 ÷ 74,4)	25 (11,1 ÷ 38,9)	76 (55,5 ÷ 96,5)	37 (1,8 ÷ 72,2)
IXг	80 (44 ÷ 116)	62 (38,5 ÷ 85,5)	32 (10 ÷ 54)	63 (16 ÷ 110)
IXд	83 (64,7 ÷ 101,3)	83 (68 ÷ 98)	58 (25,5 ÷ 90,5)	59 (11,8 ÷ 106,2)
IXе	21 (—12,3 ÷ 54,3)	36 (—1,5 ÷ 73,5)	12 (—4,2 ÷ 28,7)	21 (5 ÷ 37)

* Каждый препарат испытывался в опытах на 5 протоках. Полученные результаты подвергались статистической обработке ($P = 0{,}05$) [5].

Экспериментальная часть

Метиловый эфир 3-(3′,4′-диметоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (IIа). К 20 *г* (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты прибавляют 26 *г* (0,19 моля) вератрола в 100 *мл* нитробензола и 26 *г* (0,19 моля) треххлористого алюминия так, чтобы температура не поднималось выше 30°. Нагревают раствор в течение 8 часов при 90°, затем при охлаждении разлагают 50 *г* льда, перемешивают, добавляют разбавленный раствор соляной кислоты (1:1) до растворения образовавшегося гидрата окиси алюминия. Водный слой экстрагируют эфиром и сушат безводным сульфатом натрия. Остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 19 *г* (63%) IIа; т. кип. 176—178°/0,07 *мм*. Найдено %: C 71,75; H 6,51. $C_{18}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 72,00; H 6,66. ИК спектр: $-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}$ 1740, $-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}O$ 1605 $см^{-1}$. Хроматографирование проводилось в тонком слое окиси алюминия второй степени активности с подвижной фазой бензол—ацетон (12 : 1). Эфир выявил два пятна с R_f 0,60 и 0,85. Разделить препаративные количества для их изучения не удалось.

3-(3′,4′-Диметоксифенил)-3-фенилпропионовая кислота (IIб). К 11 *г* (0,036 моля) эфира прибавляют 4 *г* (0,1 моля) гидрата окиси натрия в 25 *мл* воды (15%-ный раствор) и нагревают до исчезновения слоев. После охлаждения выделяют эфиром непрореагировавший IIа, разбавляют водой и при охлаждении осаждают кислоту разбавленным раствором соляной кислоты (1:1). Выделившееся масло отделяют, кристаллизуют в эксикаторе. Кислоту перекристаллизовывают из смеси спирт—вода (1:1). Получают 7,8 *г* (79%) IIб, т. пл. 72°. Найдено %: C 66,86; H 6,53.

$C_{17}H_{16}O_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 67,00; H 6,58. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды. ИК спектр обнаруживает полосу поглощения OH кислоты при 3030—3100 $см^{-1}$.

Амиды III. Смесь 7,8 *г* (0,029 моля) кислоты IIб, 3 *мл* хлористого тионила и 80 *мл* абсолютного бензола нагревают 6 часов. Отгоняют растворитель и к полученным 0,023 молям хлорангидрида IIв в 80 *мл* абсолютного бензола прибавляют по каплям 0,023 моля амина и 0,025 моля пиридина. Перемешивают при комнатной температуре в течение получаса, нагревают на водяной бане в течение 4 часов. Охлаждают, фильтруют, промывают 3%-ным раствором соляной кислоты и 5%-ным раствором соды, растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из смеси бензол—петролейный эфир (1:1).

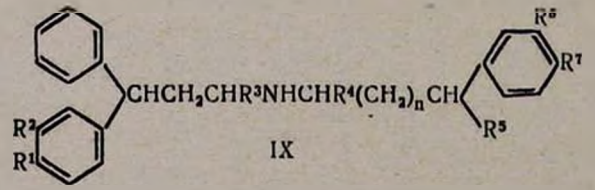
Хроматографирование проводилось в тонком слое окиси алюминия второй степени активности с подвижной фазовой бензол—ацетон (4:1). Амиды выявили одно пятно с R_f в пределах 0,4—0,5. Гомовератриламид 3-(3′,4′-диметоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (IIIб), выход 6,8 *г* (80%), т. пл. 122°. Найдено %: C 72,10; H 7,02; N 3,00. $C_{27}H_{31}NO_5$. Вычислено %: C 72,16; H 6,92; N 3,12. 1-Метил-3,3-дифенилпропиламид 3′-(3″,4″-диметоксифенил)-3′-фенилпропионовой кислоты (IIIв), выход 9,6 *г* (85%), т. пл. 95°. Найдено %: C 80,50; H 7,00, N 2,62. $C_{33}H_{35}NO_3$. Вычислено %: C 80,32; H 7,10; N 2,84.

N-Гомовератрил-3-(3′,4′-диметоксифенил)-3-фенилпропиламин (IXб). N[3′-(3″,4″-диметоксифенил)-3′-фенилпропил]-4,4-дифенил-2-бутиламин (IXв). К раствору 0,2 молей АГЛ в 200—250 *мл* эфира прибавляют по каплям раствор 0,1 моля амида в абсолютном эфире. Кипятят с обратным холодильником 6—8 часов. Охлаждают, разлагают 10 *мл* воды, фильтруют, осадок промывают 200 *мл* эфира. Эфирные растворы сушат сульфатом натрия, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Оксим 4,4-дифенилбутанона-2. В горячий раствор 26 *г* (0,11 моля) дифенилбутанона-2 [3] в 240 *мл* этанола вносят 2,6 *г* солянокислого гидроксиламина в 46 *мл* воды, 12,4 *г* уксуснокислого натрия в 28 *мл* воды. Растворитель отгоняют, осадок высушивают и перекристаллизовывают. Получают 17,5 *г* (63%) оксима 4,4-дифенилбутанона-2. Т. пл. 92° (из спирта). Найдено %: N 6,00. $C_{16}H_{17}NO$. Вычислено %: N 5,85.

4,4-Дифенил-2-аминобутан (V). К раствору 1,3 *г* (0,04 моля) АГЛ в 150 *мл* эфира прибавляют суспензию 5 *г* (0,02 моля) оксима в абсолютном эфире, нагревают с обратным холодильником в течение 8—10 часов. Охлаждают, разлагают 15 *мл* воды, фильтруют. Осадок промывают 150 *мл* эфира. Эфирные вытяжки сушат сульфатом натрия, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получено 2,2 *г* (44%) V, т. кип. 140—142°/5 *мм*; n_D^{20} 1,5699; d_4^{20} 1,0135; MR_D найдено 72,93, вычислено 72,31. Найдено %: N 6,32. $C_{16}H_{19}N$. Вычислено %: N 6,25. Т. пл. тартрата 4,4-дифенил-2-аминобутана 165° (из спирта).

Таблица 2



IX

R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	R⁷	n	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Найдено, %			Молекулярная формула	Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов
										C	H	N		C	H	N	
OCH_3	OCH_3	H	H	H	OCH_3	OCH_3	0	45	185/1	74,67	7,85	3,02	$C_{31}H_{33}NO_4$	74,48	7,58	3,20	185
OCH_3	OCH_3	H	CH_3	C_6H_5	H	H	1	52	195/1	82,85	8,22	2,89	$C_{33}H_{31}NO_2$	82,69	8,10	2,94	120
H	H	CH_3	CH_3	H	H	H	0	60	210/1	87,70	8,36	4,27	$C_{25}H_{29}N$	87,50	8,45	4,1	110
H	H	CH_3	H	H	OCH_3	OCH_3	0	45	220/1	80,32	8,25	3,65	$C_{26}H_{31}NO_2$	80,20	7,98	5,59	182
H	H	CH_3	CH_3	C_6H_5	H	H	1	43	215/1	88,39	6,85	3,15	$C_{32}H_{35}N$	88,68	7,30	3,23	184

Газожидкостная хроматография на колонке с 15%-ным силиконовым маслом «301» на хромосорбе G при 160° выявила один пик; время удерживания 5 минут.

4,4-Дифенилбутанол (VI). К 200 *мл* эфирного раствора, содержащего 6 *г* АГЛ, прикапывают раствор 20 *г* (0,08 моля) V в абсолютном эфире, нагревают 10 часов. Охлаждают, разлагают 15 *мл* воды, осадок на фильтре промывают 200 *мл* эфира, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получено 15 *г* (70%) VI, т. кип. 170—174°/6 *мм*. Найдено %: C 85,30; H 7,97; OH 7,9. $C_{16}H_{18}O$. Вычислено %: C 84,92; H 7,93; OH 7,5. Хроматографирование проводилось в тонком слое окиси алюминия второй степени активности, подвижная фаза—абсолютный ацетон. Спирт выявил одно пятно с R_f 0,78.

4,4-Дифенил-2-хлорбутан (VII). Раствор 5 *г* 4,4-дифенилбутанола и 2 *мл* хлористого тионила в абсолютном бензоле нагревают 6 часов. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получено 3,2 *г* (60,4%) VII, т. кип. 135—140°/5 *мм*. Найдено %: C 68,34; H 6,67; Cl 14,66. $C_{14}H_{17}Cl$. Вычислено %: C 68,41; H 6,92; Cl 14,45.

Хроматографирование проводилось в тонком слое окиси алюминия II степени активности, подвижная фаза— абсолютный ацетон. Хлорид выявил одно пятно с R_f 0,87.

4,4-Дифенил-2-аминобутан (V). К 40 *мл* спиртового раствора аммиака прибавляют 3,2 *г* (0,013 моля) VII, в запаянной трубке нагревают на водяной бане 12 часов. Отгоняют спирт, остаток обрабатывают 5 *н* раствором гидрата окиси натрия до щелочной реакции и извлекают бензолом. Сушат безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получено 1,7 *г* (30%) V, т. кип. 142—143°/5 *мм*; n_D^{20} 1,5700; d_4^{20} 1,0133. MR_D найдено 72,94, вычислено 72,31. Найдено %: N 6,32. $C_{16}H_{19}N$. Вычислено %: N 6,25. Т. пл. тартрата 165—167° (из спирта).

Газожидкостная хроматография на колонке с 15%-ным силиконовым маслом «301» на хромосорбе G при 160° выявила один пик, время удерживания 5 минут.

N-(3′-Фенилпропил)4,4-дифенил-2-буталамин (IXг), N-(β-3′,4′-диметоксифенилэтил)-4,4-дифенил-2-бутиламин (IXд), бис-(4,4-дифенил)-2-бутиламин (IXе). Бензольный раствор 0,04 моля IV и 0,04 моля соответствующего амина кипятят 8 часов с водоотделителем. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абсолютном эфире и восстанавливают 0,15 моля АГЛ. Вещество перегоняют в вакууме. Гидрохлориды получают смешением эфирных растворов амина и хлористого водорода, перекристаллизовывают из спирта. Хроматографирование оснований проводилось в тонком слое окиси алюминия второй степени активности, подвижная фаза—хлороформ—ацетон (50:3). Амины выявили одно пятно с R_f 0,4—0,5.

ԱՐԻԼԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

III. N-(3,3-ԴԻԱՐԻԼՊՐՈՊԻԼ)-N-ԱՐԻԼ (ԴԻՖԵՆԻԼ)-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՖԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Վ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԾԱՏԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ֆենամինի, հոմովերատրիլամինի և 4,4-դիֆենիլ-2-ամինոբուտանի հետ 3-(3′,4′-դիմեթօքսիֆենիլ)-3-ֆենիլպրոպիոնաթթվի քլորանհիդրիդի, 4,4-դիֆենիլբուտանոնի կոնդենսմամբ ստացվել են համապատասխան ամիդներ և Շիֆֆի հիմքեր։ Վերջիններս լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնվել են համապատասխան ամիններին։ Միացությունների մաքրությունը ճշտված է քրոմատոգրաֆիայով, հետազոտված են նրանց իկ սպեկտրները և ֆարմակոլոգիական հատկությունները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян* Авт. свид. 203694, 10 августа 1966 г., бюлл. № 21.
2. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян*, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969); *А Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. А. Алексанян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян*, Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
3. *C. F. Woodward, T. Gerald, C. Fuson*, J. Am. Chem. Soc., 56, 2103 (1934).
4. *F. H. Marquart*, Helv. Chim. Acta, 48, 1486 (1965).
5. *М. Л. Беленький*, Элементы количественной оценки фармакологического эффекта, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1959, стр. 19.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

X. КОНДЕНСАЦИЯ β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Г. Г. АСАТРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1970.

Показано, что амины, содержащие бутен-2-ильную, пентен-2-ильную и 3-метилбутен-2-илыную группы, в присутствии хлористого алюминия легко конденсируются с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, *п*-ксилол и хлорбензол), приводя к аминам, содержащим γ-арилалкильные группы.

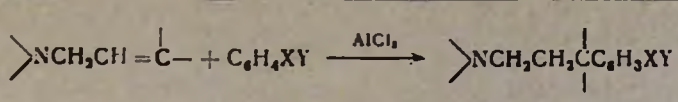
Табл. 1, библ. ссылок 6.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов аминоолефинами изучена недостаточно. Вестон с сотрудниками [1] показали, что аллиламин и его N-алкилпроизводные в присутствии хлористого алюминия легко конденсируются с бензолом, толуолом и фторбензолом с образованием β-арилалкиламинов.

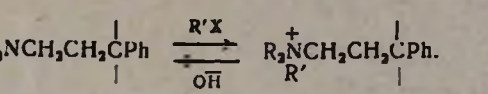
Имея доступные β,γ-непредельные амины [2—5], мы изучили их конденсацию с бензолом, толуолом, *п*-ксилолом и хлорбензолом. В качестве непредельных аминов были использованы амины, полученные из бутадиена-1,3, изопрена и пиперилена; 1-диметил- и 1-диэтиламино-3-метилбутены-2, N-(3-метилбутен-2-ил)пиперидин, 1-диэтиламинобутен-2 и 1-диметиламинопентен-2.

Оказалось, что во всех изученных случаях конденсация ароматических соединений с указанными аминами протекает гладко в присутствии хлористого алюминия при соотношении амина, ароматического углеводорода и хлористого алюминия 1:5—10:1,2 и при нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 6 часов.

При проведении реакции в присутствии концентрированной серной кислоты выходы продуктов низкие (27%). Приблизительно такой же выход продуктов реакции получается и при проведении конденсации гидрохлоридов аминов с ароматическими углеводородами в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия. Исходя из общепринятого механизма алкилирования ароматических соединений олефинами и строения взятых нами аминов, можно было ожидать образования γ-арилалкиламинов:



Строение полученных аминов как γ-арилалкиламинов, нами доказано на примере продуктов конденсации 1-диметиламино-3-метилбутена-2 и 1-диэтиламинобутена-2 с бензолом, переводом их в четвертичные аммониевые соли и последующим щелочным расщеплением [6]. В обоих случаях в результате были получены исходные амины:



Нетрудно заметить, что в случае обратного порядка присоединения бензола фенильный заместитель должен был находиться в β-положении к азоту и щелочное расщепление солей должно было бы привести к продуктам отщепления—α-этил- и α-изопропилстирола, соответственно.

Метод получения аминов, содержащих ароматическое ядро в γ-положении к азоту, может найти препаративное применение, так как синтез таких аминов, в отличие от β-арилалкиламинов, весьма затруднен.

Экспериментальная часть

К смеси 2,0—2,5 моля ароматического соединения и 0,6 моля хлористого алюминия при перемешивании и охлаждении медленно прикапывается раствор 0,5 моля амина в 2,0—2,5 моля ароматического соединения. Затем смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение 6 часов. На следующий день обрабатывается водой. Из водного слоя подщелачиванием выделяются продукты реакции. Данные приведены в таблице.

Щелочное расщепление йодистого триметил(3-метил-3-фенилбутил)-аммония. 21,2 *г* (0,064 моля) испытуемой соли и 35 *мл* диэтилентликоля помещается в колбу с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянками Тищенко, содержащими титрованный раствор кислоты. В течение 10 минут добавляется 0,2 моля 25%-ного водного раствора едкого натра. Расщепление соли осуществляется при 200° в течение 2—3 часов. Обратным титрованием найдено 0,0512 моля (80%) амина. Подщелочением выделено (77,7%) 1-диметиламино-3-метил-3-фенилбутана с т. кип. 74—76°/1 *мм*; n_D^{20} 1,4999. Пикрат плавится при 140—141°.

Щелочное расщепление йодистого триэтил(3-фенилбутил)аммония Из 7,1 *г* (0,02 моля) соли аналогично получено 2,8 *г* (70%) 1-диэтиламино-3-фенилбутана с т. кип. 104° (4 *мм*), n_D^{20} 1,4920.

Таблица

Продукты реакции	Выход*, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ, % C найдено	Анализ, % C вычислено	Анализ, % H найдено	Анализ, % H вычислено	Анализ, % N найдено	Анализ, % N вычислено	Т. пл. пикрата, °С	Молекулярная формула	Анализ, % N найдено	Анализ, % N вычислено
$(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$**	79,1	98—100/4	1,4994	0,8964	62,55	62,57	81,45	81,71	10,96	10,99	8,00	7,33	140—141	$C_{19}H_{24}N_4O_7$	14,85	15,09
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$	41,7 (70)	100—102/2	1,4990	0,8946	71,98	71,80	81,98	82,19	11,00	11,41	7,13	6,39	—	—	—	—
$(CH_2)_5NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$	31,6 (69,5)	126—127/2	1,5149	0,9407	74,03	74,12	83,80	83,11	11,46	10,82	6,35	6,06	130	$C_{22}H_{28}N_4O_7$	12,49	12,20
$(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4CH_3$	29,0 (53,8)	97/3	1,4990	0,8946	67,28	67,18	81,74	81,95	11,34	11,21	7,00	6,82	125	$C_{20}H_{26}N_4O_7$	13,65	12,90
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4CH_3$	24,4 (51,2)	96—97/1	1,4950	0,8876	76,74	76,61	82,12	82,40	12,15	11,63	6,45	6,00	75	$C_{22}H_{30}N_4O_7$	12,50	12,12
$(CH_2)_5NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4CH_3$	39,8 (41,45)	116—117/1	1,5150	0,8380	78,76	78,83	82,78	83,26	11,09	10,02	5,72	5,72	130	$C_{23}H_{30}N_4O_7$	12,65	12,03
$(CH_3)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4Cl$	22,1 (47,6)	131/6	1,5100	0,9966	67,48	67,44	69,58	69,20	9,12	8,87	6,34	6,20	126	$C_{19}H_{23}N_4O_7Cl$	12,20	12,20
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4Cl$	31,1 (42,3)	164—165/6	1,5047	0,9759	76,59	76,67	70,89	71,04	9,61	9,40	6,04	5,56	100	$C_{21}H_{27}N_4O_7Cl$	14,10	14,11
$(CH_2)_5NCH_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_2(CH_3)_3$	11,0 (44)	166—167/6	1,5081	0,9253	83,44	83,46	82,28	83,4	11,86	11,2	6,05	5,5	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)C_6H_5$***	61,7 (67,8)	87—88/1	1,4920	0,8874	67,02	67,09	81,77	81,95	12,88	11,21	6,85	6,83	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)C_6H_3(CH_3)_2$	27,8 (78,3)	113—115/2	1,4972	0,9084	75,08	75,42	82,76	82,40	11,82	11,58	6,48	6,00	—	—	—	—
$CH_3)_2NCH_2CH_2CH(C_2H_5)C_6H_5$	30,85	110—111/2	1,4928	0,8862	62,47	62,41	81,71	81,67	10,92	10,99	7,67	7,34	121	$C_{19}H_{25}N_4O_7$	14,10	15,09

* В скобках приведен выход в расчете на вошедший в реакцию амин.

** Йодметилат плавится при 123—124°. Найдено %: $\overline{J}$ 38,60. $C_{14}H_{24}N\overline{J}$. Вычислено %: $\overline{J}$ 38,13

*** Йодэтилат плавится при 101°. Найдено %: $\overline{J}$ 35,58. $C_{16}H_{28}N\overline{J}$. Вычислено %: $\overline{J}$ 35,18

β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

X. β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱՉՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ, ԱՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Դ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ամփոփում

Ցույց է տրված, որ բուտեն-2-իլ, պենտեն-2-իլ և 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբեր պարունակող ամիններն ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են արոմատիկ ածխաջրածինների հետ (բենզոլ, տոլուոլ, քսիլոլ, քլորբենզոլ), առաջացնելով համապատասխան γ-արիլալկիլամիններ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. W. Weston, A. W. Ruddy, C. M. Suter*, J. Am. Chem. Soc., 65, 674 (1943).
2. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
3. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 517 (1964).
4. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 161 (1965).
5. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*. Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
9. *J. V. Braun*, Lieb. Ann., 382, 47 (1911).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.952.6+547.538.141

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXIII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-БРОМ-4-АЛКОКСИСТИРОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Л. М. АКОПЯН, В. С. АСЛАМАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

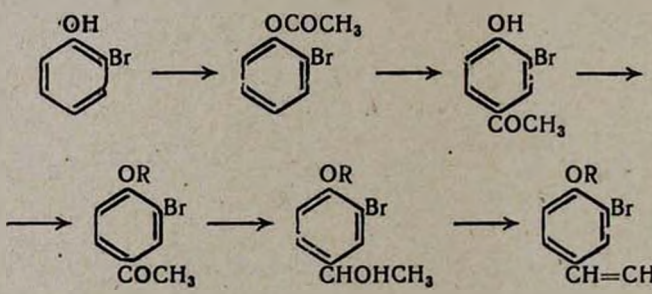
Поступило 24 IX 1970

Синтезирован и охарактеризован ряд 4-алкокси-3-бромстиролов и изучена их радикальная полимеризация в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в массе при 100°. Определены характеристические вязкости и температура стеклования полученных полимеров.

Рис. 2, табл. библ. ссылок 7.

Ранее нами были описаны синтез [1] и полимеризация [2] 2-алкокси-5-бромстиролов. Показано, что с усложнением цепи алкоксигруппы происходит уменьшение скорости полимеризации мономеров и понижение температуры стеклования образующихся полимеров. В продолжение этих работ представляли интерес синтез и полимеризация изомерных им алкоксибромстиролов.

В настоящей работе приведены результаты синтеза и радикальной полимеризации 3-бром-4-алкоксистиролов. Синтез указанных мономеров осуществляли, исходя из 2-бромфенола, по схеме



Ацетилированием 2-бромфенола [3] хлористым ацетилом получили соответствующий ацетат, который подвергли перегруппировке по Фрису [4] при 100° с помощью безводного хлористого алюминия; выход 3-бром-4-оксиацетофенона 85%. Алкилированием с помощью алкилгалоидов 3-бром-4-оксиацетофенон превращен в соответствующие 3-бром-4-алкоксиацетофеноны (табл. 1), восстановлением которых по методу Меервейна-Пондорфа получены 3-бром-4-алкоксифенилметилкарбинолы. Последние нам не удалось выделить и охарактеризовать, так как при перегонке в вакууме они с большой легкостью подвергаются дегидратации и по-

лимеризации. Синтез 3-бром-4-алкоксистиролов осуществлен нагреванием в вакууме неочищенных карбинолов со свежеплавленным бисульфатом калия в присутствии ингибиторов—*п-трет*-бутилпирокатехина и порошкообразной меди—с одновременной отгонкой образующихся мономеров (табл. 2).

Полимеризацию мономеров проводили в массе при 100° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). В таблице 3 приведены результаты блочной полимеризации 3-бром-4-алкоксистиролов и некоторые свойства полученных полимеров. Все полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в низших спиртах и петролейном эфире.

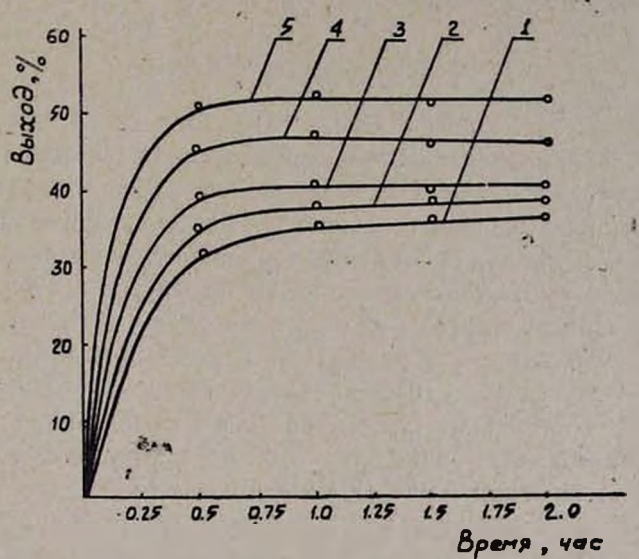


Рис. 1. Зависимость глубины превращения от продолжительности блочной полимеризации 3-бром-4-алкоксистиролов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 100°: 1—3-бром-4-метоксистирол; 2 — 3-бром-4-этоксистирол; 3— 3-бром-4-пропоксистирол; 4 — 3-бром-4-бутоксистирол; 5 — 3-бром-4-амилоксистирол.

Для оценки способности 3-бром-4-алкоксистиролов к полимеризации исследована зависимость выхода полимера от продолжительности процесса при 100° в присутствии 0,5 мол. % ДАК. На рисунке 1 представлены кинетические кривые мономеров, содержащих при алкоксильной группе нормальный углеводородный остаток. Как видно из этого рисунка, глубина превращения всех мономеров вначале возрастает и примерно через 0,5 часа становится практически постоянной. Максимальная глубина полимеризации в массе 3-бром-4-алкоксистиролов, в зависимости от величины алкоксигруппы, составляет 35—52%; при этом продукты их полимеризации затвердевают в блок. Очевидно, при принятых условиях в первые полчаса концентрация свободных радикалов в

системе падает до нуля и рост цепи в твердой фазе прекращается. При сопоставлении кинетических кривых видно, что по скорости полимеризации синтезированные мономеры заметно отличаются между собой и, в зависимости от величины алкоксильной группы, образуют следующий ряд:

$$CH_3O < C_2H_5O < C_3H_7O < C_4H_9O < C_5H_{11}O.$$

Для сопоставления термомеханических свойств были приготовлены очищенные образцы полимеров, полученных в одинаковых условиях. Как видно из рисунка 2 и таблицы 3, с увеличением углеводородного остатка алкоксигруппы температуры стеклования полимеров, как и в случае 2-алкокси-5-бромстиролов, понижаются.

Экспериментальная часть

3-Бром-4-оксиацетофенон. Смесь 151 *г* безводного хлористого алюминия и 165 *г* 2-бромфенилового эфира уксусной кислоты нагревали при 100° в течение 6 часов. Теплую реакционную массу обработали смесью соляной кислоты и льда, экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки промыли водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перекристаллизовали из бензола. Получено 140 *г* (85%) 3-бром-4-оксиацетофенона с т. пл. 112° [5].

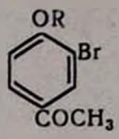
3-Бром-4-алкоксиацетофеноны. Смесь 87,45 *г* (0,36 моля) 3-бром-4-оксиацетофенона, 21,3 *г* (0,38 моля) едкого кали и 50 *мл* спирта при перемешивании нагревали на водяной бане до образования гомогенной массы. Затем по каплям прибавляли 0,38 моля алкилгалогенида и реакционную смесь кипятили 6 час. Большую часть спирта отгоняли, остаток обрабатывали водой и тщательно экстрагировали эфиром. Эфирный раствор после промывания 10%-ным водным раствором едкого натра высушивали сульфатом магния. Продукты реакции после полной отгонки эфира перекристаллизовывали из метанола. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные анализов полученных 3-бром-4-алкоксиацетофенонов приведены в таблице 1.

3-Бром-4-алкоксистиролы. Смесь 0,1 моля 3-бром-4-алкоксиацетофенона и 98 *мл* мольного раствора изопропилата алюминия в изопропиловом спирте нагревали на водяной бане так, чтобы образовавшийся ацетон и изопропиловый спирт медленно отгонялись из реакционной среды. Время от времени проверяли присутствие ацетона в отгоне раствором 2,4-динитрофенилгидразина. По окончании реакции изопропиловый спирт отгоняли в небольшом вакууме, остаток охлаждали, обрабатывали разбавленной соляной кислотой (5%), экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки промывали водой и сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток без очистки подвергали дегидратации.

В прибор для перегонки в вакууме, содержащий 15—20% веса карбинола плавленого кислого сернокислого калия, 0,05 *г* *п-трет*-бутилпирокатехина и 0,1 *г* медного порошка при 230—240° и в вакууме 25—30 *мм*

Таблица 1

Алкоксибромацетофеноны



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %: найдено C	найдено H	найдено Br	вычислено C	вычислено H	вычислено Br
CH_3	94,1	83—84	$C_9H_9O_2Br$	46,64	4,46	34,5	47,05	4,23	34,84
C_2H_5	70,5	70—71	$C_{10}H_{11}O_2Br$	49,27	4,56	32,35	49,40	4,56	32,87
C_3H_7	72,4	43	$C_{11}H_{13}O_2Br$	52,9	5,12	30,6	51,38	5,10	31,02
C_4H_9	68,5	39—40	$C_{12}H_{15}O_2Br$	53,17	5,44	29,6	53,15	5,58	29,47
C_5H_{11}	91,2	36—37	$C_{13}H_{17}O_2Br$	54,52	6,00	28,0	54,73	6,01	28,05

в токе сухого азота приливали по каплям 0,07 моля сырого 3-бром-4-фенилметилкарбинола. Отгон экстрагировали эфиром, промывали 5%-ным раствором едкого натра, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме в присутствии ингибитора 4-*трет*-бутилпирокатехина. Выходы, физико-химические константы и данные анализов синтезированных 3-бром-4-алкоксистиролов приведены в таблице 2.

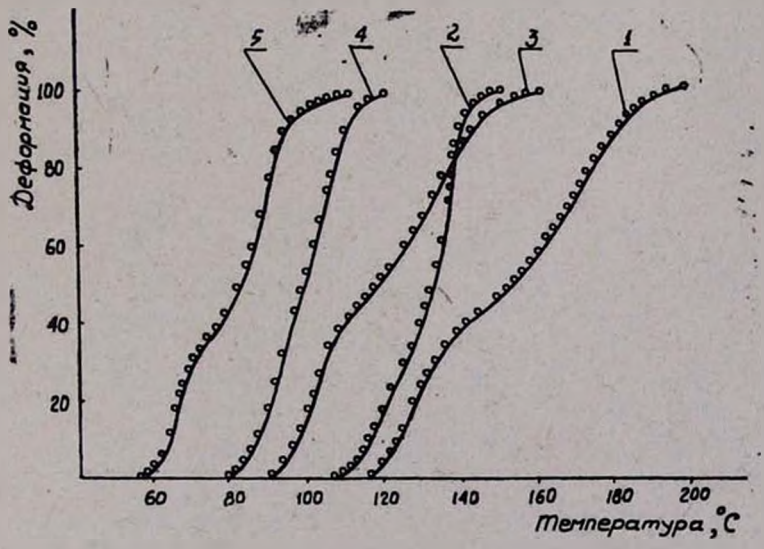
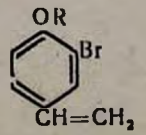


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 3-бром-4-алкоксистиролов: 1 — 3-бром-4-метоксистирол; 2 — 3-бром-4 этоксистирол; 3—3-бром-4-пропоксистирол; 4—3-бром-4-бутоксистирол; 5—3-бром-4-амилоксистирол.

Полимеризация. Полимеризацию мономеров проводили в массе ампульным методом, как описано раньше [6]. Образовавшиеся полимеры

Таблица 2

Алкоксибромстиролы 

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ, % найдено C	Анализ, % найдено H	Анализ, % найдено Br	Анализ, % вычислено C	Анализ, % вычислено H	Анализ, % вычислено Br
CH_3	30,4	117—119/3,5	1,5795	1,4120	C_9H_9OBr	49,19	49,10	50,66	4,17	37,85	50,72	4,27	37,53
C_2H_5	51,0	116—118/3	1,5853	1,3574	$C_{10}H_{11}OBr$	56,09	53,73	52,69	4,73	35,00	52,88	4,88	35,18
C_3H_7	50,3	135—136/3	1,5680	1,3137	$C_{11}H_{13}OBr$	60,04	58,34	54,76	5,58	33,01	54,78	5,43	33,14
C_4H_9	59,1	147—148/2	1,5533	1,2650	$C_{12}H_{15}OBr$	64,30	62,96	56 03	5,97	31,19	56,48	5,92	31,31
C_5H_{11}	54,6	162—163/2,5	1,5493	1,2435	$C_{13}H_{17}OBr$	68,90	67,58	58,28	6,49	29,98	58,00	6,36	29,68

очищали двукратным осаждением из бензольных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 *мм*) до постоянного веса.

Температуру стеклования (T_c) полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным и сотрудниками [7], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (табл. 3 и рис. 2). При определении T_c прилагаемая нагрузка была равна 0,34 *кг/см²*. Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле.

Таблица 3

Полимеризация 3-бром-4-алкоксистиролов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 100° в течение 2 часов

Мономер	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость полимера [η], *дл/г*	Температура стеклования полимера, °С
3-Бром-4-метоксистирол	36,7	0,06	121
3-Бром-4-этоксистирол	38,5	0,53	113
3-Бром-4-пропоксистирол	41,3	0,17	94
3-Бром-4-бутоксистирол	46,3	0,07	82
3-Бром-4-амилоксистирол	51,7	0,03	61

ՍՏԻՐՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXIII. 3-ԲՐՈՄ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՍՏԻՐՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Վ. Ա. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նպատակ ունենալով ուսումնասիրել պոլիմերացման որոշ օրինաչափություններ, սինթեզված և բնութագրված են 4-մեթօքսի-, 4-էթօքսի-, 4-պրոպօքսի-, 4-բուտօքսի- և 4-ամիլօքսի-3-բրոմստիրոլներ։ Նշված մոնոմերների սինթեզը իրականացվել է ելնելով 2-բրոմֆենոլից՝ 2-բրոմֆենոլ → 2-բրոմֆենիլացետատ → 3-բրոմ-4-օքսիացետոֆենոն → 3-բրոմ-4-ալկօքսիացետոֆենոն → 3-բրոմ-4-ալկօքսիֆենիլմեթիլկարբինոլ → 3-բրոմ-4-ալկօքսիստիրոլ։ Ուսումնասիրված է սինթեզված մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացումը ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ, զանգվածում, 100°-ում և ցույց է տրված, որ ըստ պոլիմերացման արագության, նայած ալկօքսի խմբի մեծությանը, նրանք կազմում են հետևյալ շարքը.

$$CH_3O < C_2H_5O < C_3H_7O < C_4H_9O < C_5H_{11}O.$$

Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները և ապակեցման ջերմաստիճանները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацоян,* ЖОрХ, 3, 1605 (1967).
2. *Г. М. Погосян, Л .М .Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян,* Высокомол. соед., 12Б, 142 (1970).
3. *W. J. Wohlleben,* Ber., 42, 4374 (1909).
4. *S. H. Dandegaonker, G. R. Revankar,* Monatsh., 96 (2), 450 (1965).
5. *R. P. Edkins, W. H. Linnel,* Quart. J. Pharm. Pharmacol., 9, 75 (1936).
6. *Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Р. А. Степанян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 22 915 (1969).
7. *Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин,* Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 541.69+542.91

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ *n*-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

XXVIII. НЕКОТОРЫЕ АМИНОЭФИРЫ 2,4- И 2,6-ДИАЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН, Г. А. ХОРЕНЯН, Р. А. АЛЕКСАНЯН и Э. С. МАРАШЯН

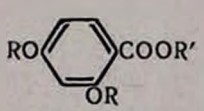
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 15 VII 1970

С целью изучения действия на сердечно-сосудистую систему синтезированы некоторые аминоэфиры 2,4- и 2,6-диалкоксибензойных кислот взаимодействием их хлорангидридов с различными ω-аминоалканолами. Фармакологические исследования показали, что эти соединения не проявляют выраженных сердечно-сосудистых свойств.
Табл. 4, библ. ссылок 5.

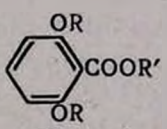
В ряду ранее полученных аминоэфиров 3,4-диалкоксибензойных кислот (I) были выявлены соединения, обладающие сердечно-сосудистым действием. Некоторые из них в настоящее время детально изучаются как вещества, снимающие коронарный спазм и аритмию сердца.

С целью исследования влияния положения алкоксигрупп в бензольном кольце на указанные свойства получены небольшие гомологические ряды аминоэфиров 2,4- и 2,6-диалкоксибензойных кислот (I, II).



I

R=CH_3, C_2H_5



II

R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7

Исходным продуктом для синтеза 2,4-диалкоксибензойных кислот служил резацетофенон [3], алкилированием которого алкилйодидами получены диалкоксиацетофеноны, а окислением последних бромом в водно-щелочной среде [4] соответствующие 2,4-диалкоксибензойные кислоты.

2,4- и 2,6-Диалкоксибензойные кислоты переведены в хлорангидриды, образующие с соответствующими аминоспиртами аминоэфиры, чистота и идентичность которых проверены бумажной хроматографией в системе бутанол—уксусная кислота—вода (12:3:5); проявление—парами йода (табл. 1, 2, 3, 4).

ИК спектр, снятый на спектрофотометре UR-10 в среде хлороформа, показал полосы поглощения в области 1715—1720 (CO), 1590—1610, (аромат. кольцо), 1250—1260 $см^{-1}$ (эфирная связь).

Для исследования влияния на сердечно-сосудистую систему получены растворимые в воде соли—гидрохлориды, йодалкилаты, большинство из них—кристаллические вещества.

Фармакологическое исследование растворимых солей проводилось на наркотизированных уретаном и хлоролазой кошках. Вещества вводились внутривенно в дозах 0,5—1—3 *мг/кг* веса животного.

Было установлено, что большинство соединений не обладает коронарорасширяющим действием. Отдельные представители несколько (на 10—15%) увеличивают коронарный кровоток в течение 10—25 минут. Гидрохлориды обладают кратковременным гипотензивным действием—понижают артериальное давление на 15—20 *см* ртутного столба в течение 3—5 минут.

Таким образом, в ряду аминоэфиров диалкоксибензойных кислот коронарорасширяющие свойства и способность снимать аритмию сердца зависят от положения алкоксильных групп. Даже в случае одинакового строения алкоксильных групп и аминоспиртового остатка аминоэфиры 3,4-диалкоксибензойных кислот, в отличие от соответствующих 2,4- и 2,6-производных, проявляют выраженное действие на сердечно-сосудистую систему.

Экспериментальная часть

2,6-Диоксибензойная кислота, ее метиловый эфир, а также 2,6-диалкоксибензойные кислоты и их хлорангидриды получены описанным в литературе методом [2].

2,4-Диметокси-, диэтоксиацетофеноны. Получены алкилированием 2,4-диоксиацетофенона [3] по аналогии с метиловым эфиром 2,6-диоксибензойной кислоты. Выход диметоксиацетофенона 60—62%, т. кип. 147—149°/3 *мм*, т. пл. 40—41°; выход диэтоксиацетофенона 50—53%, т. кип. 153—155°/3 *мм*, т. пл. 71—72°.

2,4-Диалкоксибензойные кислоты. Получены окислением 2,4-диалкоксиацетофенонов гипобромидом натрия по аналогии с методом окисления метилкетонов [4]. К раствору 1 моля едкого натра в 200 *мл* воды при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой при температуре 0—8° приливают по каплям 0,3 моля брома. По окончании раствор охлаждают до 0° и приливают раствор 0,1 моля соответствующего кетона в 100 *мл* диоксана, поддерживая температуру смеси не выше 8°, смесь перемешивают 10 минут при комнатной температуре, переносят ее в делительную воронку и отделяют нижний слой. Оставшийся щелочной раствор взбалтывают с 10 *г* пиросульфита натрия в 150 *мл* воды, подкисляют концентрированной соляной кислотой и отфильтровывают осадок. Выход 2,4-диметоксибензойной кислоты 80—83%, т. пл. 107—108°, выход 2,4-диэтоксибензойной кислоты 82—84%, т. пл. 98—100°.

Хлорангидриды 2,4-диалкоксибензойных кислот. Получены обычным способом. Выходы 93—95%. Хлорангидрид 2,4-диметоксибензойной кислоты описан в литературе [5].

R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	найдено
CH_3	$N(CH_3)_2$	79,2	165—167/2	$C_{13}H_{19}NO_4$	1,1084	1,5182	69,
CH_3	$N(C_2H_5)_2$	78,4	181—183/2	$C_{15}H_{23}NO_4$	1,0759	1,5111	78,
CH_3	C_4H_8N	78,6	195—197/2	$C_{15}H_{21}NO_4$	1,1300	1,5288	76,
CH_3	$C_5H_{10}N$*	80,5	198—201/2	$C_{16}H_{23}NO_4$	—	—	—
CH_3	C_4H_8NO	79,7	219—221/2	$C_{15}H_{21}NO_5$	1,1691	1,5013	74,
C_2H_5	$N(CH_3)_2$	78,1	172—174/2	$C_{15}H_{23}NO_4$	1,0557	1,5028	78,
C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	80,3	185—187/2	$C_{17}H_{27}NO_4$	1,0391	1,4980	87,
C_2H_5	C_4H_8N	78,2	199—201/2	$C_{17}H_{25}NO_4$	1,0732	1,5138	86,
C_2H_5	$C_5H_{10}N$	81,3	203—205/2	$C_{18}H_{27}NO_4$	1,0658	1,5140	90,
C_2H_5	C_4H_8NO**	80,4	198—200/2	$C_{17}H_{25}NO_5$	—	—	—
C_3H_7	$N(CH_3)_2$	77,9	175—177/2	$C_{17}H_{27}NO_4$	1,0217	1,4980	88,
C_3H_7	$N(C_2H_5)_2$	77,4	190—192/2	$C_{19}H_{31}NO_4$	1,0100	1,4948	97,
C_3H_7	C_4H_8N	76,5	197—199/2	$C_{19}H_{29}NO_4$	1,0517	1,5092	95,
C_3H_7	$C_5H_{10}N$	79,6	216—218/2	$C_{20}H_{31}NO_4$	1,0450	1,5097	99,
C_3H_7	C_4H_8NO	78,3	223—225/2	$C_{19}H_{29}NO_5$	1,0861	1,5078	96,

* Кристаллическое вещество с т. пл. 50—51°.

** Кристаллическое вещество с т. пл. 63—64°.

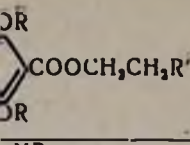
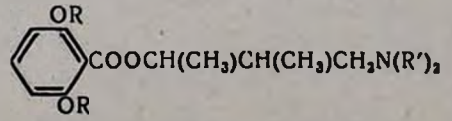


Таблица 1

MR_D		Анализ, %						Т. пл. солей, °С			R_f
		C		H		N					
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	гидрохлорид	йодметилат	йодэтилат	
27	67,51	61,60	61,64	7,81	7.56	5,35	5,53	145—146	194—195	97—99	0,82
36	76,78	64,04	64,03	8,00	8,23	5,17	4,98	186—187	142—143	163—165	0,81
20	74,55	64,63	64,50	7,35	7,57	5,20	5,01	143—144	133—135	167—168	0,74
-	—	65,60	65,50	8,00	7,90	4,92	4,78	168—169	138—139	153—155	0,76
47	76,19	61,17	61,01	7,32	7.16	5,02	4,74	195—196	161—162	183—184	0,75
76	76,75	64,24	64,03	8,40	8,23	4,76	4,98	146—147	140—141	131—132	0,83
28	85,99	66,21	66,00	8,63	8,80	4,72	4,53	116—117	126—127	151—152	0,84
20	83,79	66,67	66,42	8,31	8,20	4,73	4,56	137—138	149—150	115—116	0,77
79	88,40	67,31	67,27	8,33	8,46	4,52	4,35	153—154	135—136	147—149	0,73
-	—	62,85	63,13	7,92	7,79	4,52	4,33	155—157	149—151	—	0,78
75	85,99	65,83	66,00	8,70	8,80	4,78	4,53	129—130	134—135	—	0,76
40	95,22	67,45	67,62	9,38	9,26	4,34	4,15	108—109	70—72	106—107	0,80
26	93,02	68,17	68,02	8,94	8,71	4,40	3,16	78—79	75—76	—	0,76
97	97,64	68,78	68,73	8,82	8,96	4,06	4,00	89—90	102—103	—	0,79
43	94,64	65,00	64,92	8,43	8,32	3,85	3,98	113—114	144—146	—	0,83

Таблица 2



R	R′	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Анализ, %						Т. пл. солей, °C			R_f
									C		H		N					
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	гидрохлорид	йодметилат	йодэтилат	
CH_3	CH_3	80,1	165—167/2	$C_{16}H_{25}NO_4$	1,0543	1,5052	83,13	81,37	64,79	65,06	8,67	8,53	4,92	4,74	186—188	147—149	163—165	0,76
CH_3	C_2H_5	79,4	170—172/2	$C_{18}H_{29}NO_4$	1,0346	1,5021	92,27	90,60	67,12	66,85	8,90	9,04	4,07	4,32	155—156	150—152	121—122	0,79
C_2H_5	CH_3	78,6	173—175/2	$C_{18}H_{29}NO_4$	1,0217	1,4962	92,19	90,60	66,93	66,85	8,87	9,04	4,53	4,32	159—160	145—147	119—121	0,82
C_2H_5	C_2H_5	80,7	178—180/2	$C_{20}H_{33}NO_4$	1,0039	1,4918	98,04	99,84	68,39	68,34	9,30	9,46	4,15	3,98	165—166	130—131	150—151	0,80
C_3H_7	CH_3	77,2	195—197/2	$C_{20}H_{33}NO_4$	1,0006	1,4942	102,30	99,84	68,60	68,34	9,58	9,46	3,71	3,98	—	117—119	—	0,84
C_3H_7	C_2H_5	78,2	206—208/2	$C_{22}H_{37}NO_4$	1,9905	1,4913	111,04	109,08	69,80	69,63	9,94	9,83	3,55	3,70	110—112	98—99	—	0,86

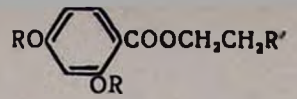


Таблица 3

R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ, % C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	N найдено	N вычислено	Т. пл. солей, °С гидрохлоридов	йодметилатов	йодэтилатов	R_f
CH_3	$N(CH_3)_2$	81,2	180—182/2	$C_{13}H_{19}NO_4$	1,1183	1,5311	70,08	67,51	61,76	61,64	7,70	7,56	5,36	5,53	165—166	157—158	144—145	0,76
CH_3	$N(C_2H_5)_2$	80,6	185—187/2	$C_{15}H_{23}NO_4$	1,0734	1,5283	78,71	76,75	64,30	64,03	8,45	8,23	4,96	4,98	137—138	143—144	195—196	0,82
CH_3	C_4H_8N	81,4	191—193/2	$C_{15}H_{21}NO_4$	1,1419	1,5428	77,08	74,55	64,72	64,50	7,80	7,57	4,95	5,01	115—116	125—126	123—124	0,78
CH_3	$C_5H_{10}N$	79,5	207—209/2	$C_{16}H_{23}NO_4$	1,1454	1,5402	80,38	79,17	65,73	65,50	8,15	7,90	4,90	4,78	161—162	141—142	117—118	0,76
CH_3	C_4H_8NO	78,5	225—227/2	$C_{15}H_{21}NO_5$	1,1857	1,5438	78,61	76,19	61,26	61,01	7,25	7,16	4,57	4,74	171—172	146—147	148—149	0,74
C_2H_5	$N(CH_3)_2$	80,2	190—192/2	$C_{15}H_{23}NO_4$	1,0894	1,5198	78,49	75,75	64,00	64,03	8,30	8,23	4,73	4,98	141—142	127—128	107—108	0,83
C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	78,4	195—197/2	$C_{17}H_{27}NO_4$	1,0577	1,5142	88,10	85,99	65,96	66,00	8,76	8,80	4,75	4,53	132—134	95—97	104—106	0,85
C_2H_5	C_4H_8N	79,3	210—212/2	$C_{17}H_{25}NO_4$	1,1061	1,5123	83,43	83,78	66,69	66,42	8,32	8,20	4,32	4,56	122—123	101—102	96—97	0,80
C_2H_5	$C_5H_{10}N$	78,5	217—219/2	$C_{18}H_{27}NO_4$	1,0950	1,5292	90,48	88,40	67,19	67,27	8,75	8,46	4,52	4,35	138—139	136—137	—	0,81
C_2H_5	C_4H_8NO	80,6	250—252/2	$C_{17}H_{25}NO_5$	1,1531	1,5340	87,17	85,43	63,29	63,13	7,57	7,79	4,12	4,33	144—145	133—135	—	0,79

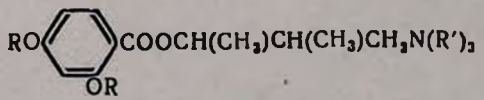


Таблица 4

R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ, % C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	N найдено	N вычислено	Т. пл. солей, °С гидрохлоридов	йодметилатов	йодэтилатов	R_f
CH_3	CH_3	79,3	180—182/2	$C_{16}H_{25}NO_4$	1,0572	1,5131	83,99	81,37	65,34	65,06	8,33	8,53	4,81	4,74	190—191	137—138	125—126	0,82
CH_3	C_2H_5	80,2	185—187/2	$C_{18}H_{29}NO_4$	1,0351	1,5085	93,22	90,60	66,62	66,85	9,31	9,04	4,17	4,32	—	129—130	99—100	0,74
C_2H_5	CH_3	79,6	193—195/2	$C_{18}H_{29}NO_4$	1,0475	1,5113	92,55	90,60	67,03	66,85	8,86	9,04	4,15	4,32	—	127—128	124—125	0,86
C_2H_5	C_2H_5	80,4	215—217/2	$C_{20}H_{33}NO_4$	1,0312	1,5028	100,73	99,84	68,49	68,34	9,69	9,46	4,08	3,98	—	101—102	110—111	0,89

Хлорангидрид 2,4-диэтоксибензойной кислоты получен аналогично; перегоняется при 165—167°/2 *мм*, т. пл. 69—71°. Найдено %: Cl 15,27. Вычислено %: Cl 15,50.

Аминоэфиры 2,6-, 2-4-диалкоксибензойных кислот. К раствору 0,05 моля хлорангидрида диалкоксибензойной кислоты в 100 *мл* абсолютного бензола при перемешивании приливают 0,055 моля аминоспирта в 50 *мл* того же растворителя. Нагревают 6 часов, по охлаждении приливают 10%-ный раствор соляной кислоты до кислой реакции на конго, отделяют водный слой, насыщают его карбонатом натрия, приливают несколько капель раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1—4).

Гидрохлориды и йодалкилаты аминоэфиров получают в абсолютном эфире. Подавляющее большинство их—кристаллические вещества (табл. 1—4).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԴԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. 2,4- և 2-6-ԴԻԱԼԿՕՔՍԻ-ԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԼՍՊԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ, Գ. Հ. ՆՈՐԵՆՅԱՆ, Ե. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Է. Ս. ՄԱՐԱՇՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Յանկանալով պարզել բենզոլի օղակում ալկօքսի խմբերի դիրքի փոփոխման ազդեցությունը սրտանոթային համակարգի վրա, որպես շարունակություն նախկինում մեր սինթեզած 3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզոական ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ դիալկիլամինէթանոլային և դիալկիլամինապրոպանոլային էսթերների որոշ ներկայացուցիչների կենսաբանական ակտիվության ուսումնասիրության, համապատասխան ԹԹՈՒՆԵՐԻ և ամինաալկոհոլների փոխազդմամբ սինթեզել ենք 2,6- և 2,4-դիալկօքսիբենզոական ԹԹՈՒՆԵՐԻ դիալկիլամինէթանոլային, β-հետերոցիկլիկ տեղակալված էթանոլային և α,β-դիմեթիլ-γ-դիալկիլամինապրոպանոլային էսթերները։

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ սինթեզված միացությունների մեծ մասը սրտանոթային համակարգի վրա որոշակի ազդեցություն չի ցուցաբերում։ Նշանակում է բենզոլի օղակում 3,4-դիրքից ալկօքսիխմբերի տեղափոխությունը 2,6- և 2,4 դիրքերը հանգեցնում է ակտիվության նվազման։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Н. О. Степанян,* Изв. АН Арм. ССР, 18, 193 (1955); Арм. хим., ж., 22, 812 (1969).
2. *F. P. Doyle, K. Hardy, J. H. C. Nayler, M. J. Souler, E. R. Stove, H. R. J. Waddington,* J. Chem. Soc. 1962, 1453.
3. *С. Купер,* Синтезы орг. препаратов, 3, ИЛ, Москва, 1952, стр. 384.
4. *А. Н. Кост,* Общий практикум по орг. химии, Изд. «Мир», Москва, 1965, стр. 356.
5. *R. S. Long, D. W. Hein,* Пат. США, 2,671,790, 1954, [С. А., 49, 4024 (1955)].

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+542.952.6+547.538.141

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМИДОВ 2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 IX 1970

Синтезирован ряд алифатических и ароматических амидов 2-винилбензойной кислоты. Проведена полимеризация синтезированных мономеров в массе и растворах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и определены температуры стеклования и характеристические вязкости полученных полимеров. По мере увеличения длины цепи алкильной группы N-монозамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты их способность к полимеризации повышается. Такое же явление наблюдается и у дизамещенных амидов указанной кислоты. С увеличением длины алкильного остатка наблюдается понижение температуры стеклования полимерных амидов.

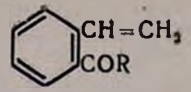
Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 6.

Ранее нами описаны синтез и полимеризация 2-винилбензойной кислоты и некоторых ее производных [1—3]. В продолжение этих работ представлялось интересным изучить влияние различных алифатических и ароматических амидных группировок на процесс полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты и свойства получаемых полимеров. В настоящей работе описаны синтез и полимеризация ряда амидных производных 2-винилбензойной кислоты; синтез последних осуществлен по ранее описанной методике из хлорангидрида 2-винилбензойной кислоты. Все полученные соединения, кроме диметил-, диэтил- и дибутиламидов, являются кристаллическими веществами, физико-химические свойства которых приведены в таблице 1.

Полимеризацию синтезированых мономеров проводили в массе, в толуоле и диметилформамиде в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Выход (%), температура стеклования (T_c) и характеристическая вязкость ([η]) полученных полимеров приведены в таблице 2. Очищенные образцы полимеров представляют собой белые порошки, растворимые в диметилформамиде, диоксане, толуоле и не растворимые в эфире, петролейном эфире и низших спиртах.

Нами исследована зависимость выхода полимеров от продолжительности процесса при выбранных стандартных условиях: концентрация мономера в диметилформамиде или толуоле 1 *моль/л*, концентрация ДАК $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и температура полимеризации 80°. Кинетические измере-

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/*мм* или т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	MR_D		Анализ, %					
								C		H		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
NH_2	81,2	153—154	—	—	C_9H_9NO	—	—	73,20	73,45	6,30	6,16	9,58	9,51
$NHCH_3$	77,6	123—124			$C_{10}H_{11}NO$	—	—	74,71	74,50	7,03	6,87	8,91	8,68
$N(CH_3)_2$	76,1	109—111/1	1,5635	1,0587	$C_{11}H_{13}NO$	53,77	52,75	75,21	75,40	7,52	7,47	8,19	7,99
NHC_2H_5	80,1	74—75	—	—	$C_{11}H_{13}NO$	—	—	75,23	75,40	7,23	7,47	8,12	7,98
$N(C_2H_5)_2$	76,6	120—121/1	1,5457	1,0361	$C_{13}H_{17}NO$	62,09	62,12	76,62	76,82	8,53	8,43	6,98	6,88
NHC_3H_7	79,2	62—63	—	—	$C_{12}H_{15}NO$	—	—	75,95	76,15	7,96	7,98	7,31	7,39
NHC_4H_9	90,5	61—62	—	—	$C_{13}H_{17}NO$	—	—	76,87	76,80	8,63	8,43	6,56	6,88
$N(C_4H_9)_2$	78,4	154—155/2	1,5241	0,9843	$C_{17}H_{25}NO$	81,66	80,93	78,41	78,71	10,01	9,71	5,79	5,39
$NHCH_2C_6H_5$	74,7	88—89	—	—	$C_{16}H_{15}NO$	—	—	81,20	80,98	6,40	6,37	5,58	5,90
NHC_6H_5	75,0	114—115	—	—	$C_{15}H_{13}NO$	—	—	80,40	80,69	5,76	5,86	6,15	6,22
n-$CH_3OC_6H_4NH$	72,6	118—119	—	—	$C_{16}H_{15}NO_2$	—	—	75,80	75,86	6,00	5,96	5,40	5,52
o-$CH_3C_6H_4NH$	79,8	131—132	—	—	$C_{16}H_{15}NO$	—	—	80,72	80,98	6,40	6,37	5,93	5,90
o-$CH_3OC_6H_4NH$	78,6	75—76	—	—	$C_{16}H_{15}NO_2$	—	—	75,91	75,86	5,84	5,96	5,89	5,52

ния проводили дилатометрическим [2] и ампульным [4] методами. При сопоставлении кинетических кривых (рис. 1) видно, что по мере увеличения длины цепи алкильной группы N-монозамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты их способность к полимеризации повышается в ряду: $CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7 < C_4H_9$. Такое же явление наблюдается и у дизамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты (рис. 2)—$(CH_3)_2 < (C_2H_5)_2 < (C_4H_9)_2$. Отсюда следует, что способность к полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты тем больше, чем больше алкильный остаток амидной группы, т. е. сильнее возможные стерические препятствия. Такое аномальное поведение в ряду амидов 2-винилбензойной кислоты, по-видимому, связано с наличием орто-эффекта, обусловливающего образование внутримолекулярного комплекса за счет π-связи винильной группы и неподеленной электронной пары азота амидной группы. Очевидно, с увеличением объема алкильных остатков уменьшается способность к комплексообразованию и доступность винильной группы к атаке радикалов увеличивается. Влияние орто-эффекта на свойства и реакционноспособность мономеров отмечено и при изучении полимеризации 2-алкоксиметилстиролов [5].

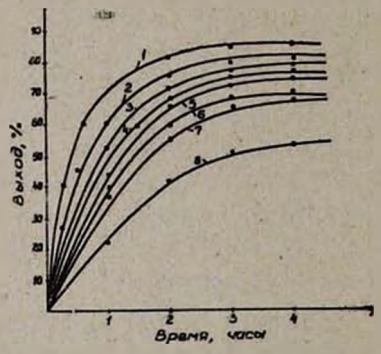


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты в мольных растворах диметилформамида (ДМФ) и толуола (Т) от продолжительности реакции при 80°. 1—N-бутиламид (ДМФ); 2 — N-пропиламид (ДМФ); 3 — N-этиламид (ДМФ); 4—N-фениламид (ДМФ); 5 — N-метиламид (ДМФ); 6 —N-*о*-анизиламид (Т); 7 — N-*о*-толиламид (Т); 8—N-*п*-анизиламид (Т).

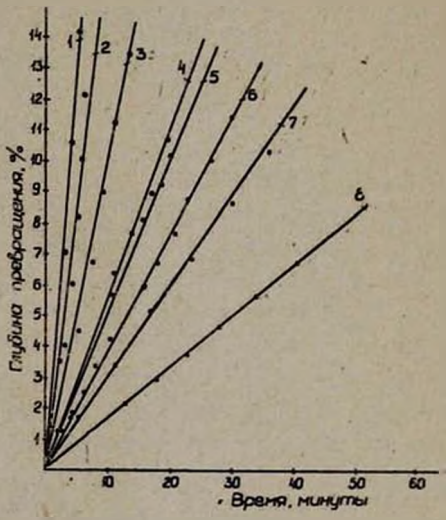


Рис. 2. Начальные скорости полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты при 80°. 1 — N-бензиламид; 2 — N-бутиламид; 3 — N-метиламид; 4 — N,N-дибутиламид; 5—амид; 6—N,N-диэтиламид; 7 — N,N-диметиламид; 8 — стирол.

Таблица 2

Полимеризация амидов 2-винилбензойной кислоты в массе, в 50%-ном растворе диметилформамида (ДМФ) и в мольном растворе толуола (Т) в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°; продолжительность полимеризации 4 часа

Мономер	Растворитель	Выход полимера, %	$[\eta]$, *дл/г*	T_c, °C
Амид	ДМФ	84,0	0,17	—
N-Метиламид	ДМФ	75,0	0,30	189
N,N-Диметиламид	ДМФ	36,0	0,12	190
N-Этиламид	—	73,0*	2,23	165
N,N-Диэтиламид	—	42,5*	0,20	152
N-Пропиламид	—	82,0*	2,35	147
N-Бутиламид	—	85,0*	2,45	108
N,N-Дибутиламид	—	78,4*	0,22	—
N-Бензиламид	Т	94,0	0,27	176
N-Фениламид	ДМФ	77,0	0,15	191
N-*п*-Анизиламид	Т	53,0	0,28	173
N-*о*-Толиламид	Т	67,0	0,18	162
N-*о*-Анизиламид	Т	70,0	0,21	159

* В массе, 3 часа.

Таблица 3

Скорость полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты по отношению к стиролу при 80°

Мономер	$V \cdot 10^4$, *моль/л·сек*	$K \cdot 10^4$, *л/моль·сек*	Относительная скорость по отношению к стиролу
Стирол	0,290	4,102	1,0
Амид	0,868	12,25	3,1
N-Метиламид	1,666	23,55	5,8
N,N-Диметиламид	0,481	6,87	1,7
N-Этиламид	2,333	32,95	8,0
N,N-Диэтиламид	0,500	7,21	1,8
N-Пропиламид	3,000	42,30	10,3
N-Бутиламид	3,564	50,34	12,2
N,N-Дибутиламид	0,900	12,72	3,1
N-Бензиламид	4,333	60,00	14,6
N-Фениламид	1,890	26,69	6,5
N-*п*-Анизиламид	0,721	10,19	2,4
N-*о*-Толиламид	1,000	14,12	3,4
N-*о*-Анизиламид	1,222	17,26	4,2

Для количественной оценки реакционноспособности амидов 2-винилбензойной кислоты были определены начальные скорости (V) при небольших глубинах превращения (до 10—12%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей (K). Для сравнения изучена также полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты по сравнению со стиролом. Как видно из полученных результатов (рис. 2 и табл. 3), введение любой амидной группировки в положение 2 стирола повышает скорость полимеризации.

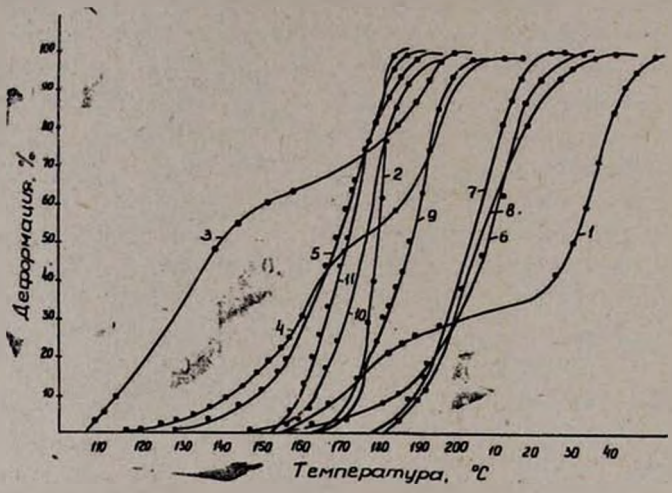


Рис. 3. Термомеханические свойства полимеров амидов 2-винилбензойной кислоты. 1 — N-этиламид; 2 — N-бензиламид; 3—N-бутиламид; 4 — N-пропиламид; 5 — N,N-диэтиламид; 6 — N-метиламид; 7 — N,N-диметиламид; 8 — N-фениламид; 9—N-*п*-анизиламид; 10— N-*о*-толиламид; 11— N-*о*-анизиламид.

При определении термомеханических свойств (рис. 3) полимерных амидов 2-винилбензойной кислоты найдено, что с увеличением длины алкильного остатка наблюдается понижение T_c; высокоэластичное состояние имеют полимеры N-этил-, N-пропил- и N-бутиламидов 2-винилбензойной кислоты, имеющие сравнительно высокие значения $[\eta]$.

Экспериментальная часть

Амиды 2-винилбензойной кислоты. К раствору 0,2 моля амина в 50 *мл* безводного бензола при охлаждении ледяной водой прибавляли 0,1 моля хлорангидрида 2-винилбензойной кислоты в 50 *мл* безводного бензола и оставляли при комнатной температуре на ночь. Выпавший гидрохлорид амина отфильтровывали, фильтрат промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления бензола образовавшиеся амиды очищали перегонкой в вакууме или перекристаллизацией из спирта.

Полимеризацию мономеров проводили как указано выше. T_c полученных полимеров определяли на приборе Цетлина и сотрудников [6] экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс. При определении T_c прилагаемая нагрузка была равной 0,34 *кг/см*^{2}. Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов полимеров в диметилформамиде.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXII. 2-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԲԲՎԻ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Նպատակ ունենալով հետազոտել զանազան ամիդային խմբակցությունների ազդեցությունը պոլիմերացման պրոցեսի և նրա ընթացքում գոյացող պոլիմերների հատկությունների վրա, սինթեզել ենք 2-վինիլբենզոյական ԲԲՎի ալիֆատիկ և արոմատիկ մի շարք ամիդներ։

Նշված ամիդների սինթեզը (70—90% ելքով) իրականացվել է 2-վինիլբենզոյական ԲԲՎի քլորանհիդրիդի և համապատասխան ամինների փոխազդմամբ, անջուր բենզոլի միջավայրում։

Ստացված մոնոմերների պոլիմերացումն ուսումնասիրվել է զանգվածում և լուծույթում, ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ, և ցույց է տրվել, որ 2-վինիլբենզոյական ԲԲՎի N-միատեղակալված ամիդների ալկիլային խմբի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում են պոլիմերվելու արագությունը։ Ըստ ռեակցիոնունակության մեծացման նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝ N-մեթիլամիդ < N-էթիլամիդ < N-պրոպիլամիդ < N-բուտիլամիդ։

Նույն օրինաչափությունը նկատվում է նաև նշված ԲԲՎի երկտեղակալված ամիդների դեպքում N,N-դիմեթիլամիդ < N,N-դիէթիլամիդ < N,N-դիբուտիլամիդ։

Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները և ապակեցման ջերմաստիճանները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
2. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*, Высокомол. соед., 6, 463 (1970).
3. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*, Высокомол. соед., (в печати).
4. *Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Р. А. Степанян, С. Г. Мацоян*, Арм. хим. ж., 22, 915, (1969).
5. *Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян*, Высокомол. соед. (в печати).
6. *Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин*, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+547.425.9

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БИГУАНИДА

Л. А. АРОЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и И. Н. НИКОЛАЕВА

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

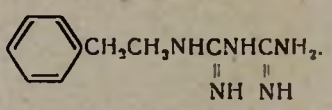
Поступило 15 VII 1970

С целью испытания гипотензивных и гипогликемических свойств синтезированы некоторые производные бигуанида, содержащие β-, γ-(4-алкоксибензилмеркапто)алкильные, β-(2-алкокси-5-бромбензилмеркапто)этильные и γ-(4-алкоксифенил)пропильные группы.

Табл. 2, библ. ссылок 7.

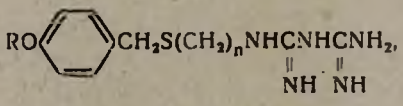
Ранее полученные нами производные гуанидина, содержащие β-, γ-(4-алкоксибензилмеркапто)алкильные и β-(2-алкокси-5-бром-бензилмеркапто)этильные группы, проявляли гипотензивную активность [1].

Было интересно проследить изменение гипотензивных свойств в связи с переходом от гуанидиновой группы к гуанилгуанидиновой. С другой стороны, систематические исследования производных гуанидил-гуанидина с различными заместителями выяснили антималярийные [2], гипотензивные [3], антивирусные [4], гипогликемические [5] и другие свойства этих соединений. Однако основной областью испытания свойств производных бигуанида является гликемия. В результате таких испытаний выявлен высокоактивный гипогликемический препарат N′-(β-фенэтил)бигуанид, нашедший клиническое применение [6]:

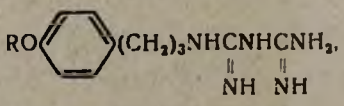


Производные бигуанида являются также интересными промежуточными соединениями в синтезе производных гетероциклических систем, в частности, производных триазина.

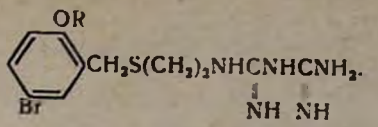
В этой связи представляли интерес синтез и испытание биологических свойств некоторых производных бигуанида с общими формулами I, II, III:



I n = 2, 3

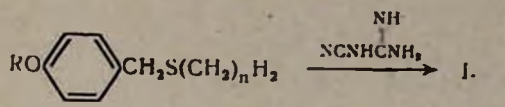


II



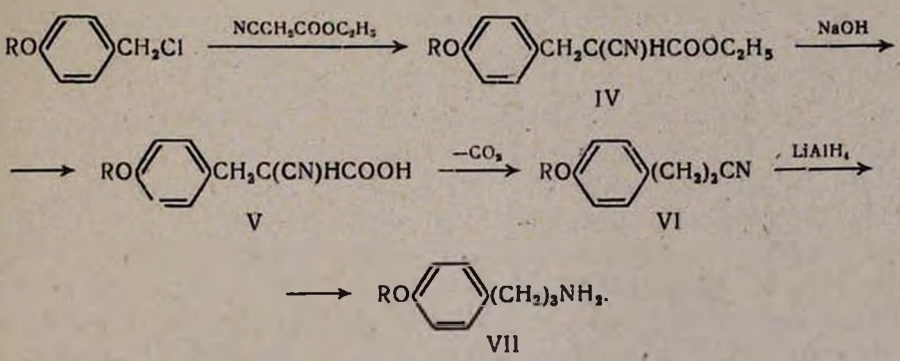
III

Производные бигуанида нами получены сплавлением соответствующих первичных аминов с дициандиамидом:



Температура реакции в каждом отдельном случае поддерживалась на 10—15° выше температуры расплавления смеси дициандиамида и соответствующего амина. В случае бигуанидов структуры I ($n=2$) продукты реакции выделены в виде оснований и моногидрохлоридов. Затем основания были переведены в дигидрохлориды обработкой эфирным раствором хлористого водорода до pH 3—2. Бигуаниды I ($n=3$) и II из реакционной смеси выделены в виде оснований, так как для кристаллизации моногидрохлоридов из реакционной смеси, очевидно, необходимо длительное стояние. В случае бигуанидов III также выделены основания, которые не закристаллизовались и были охарактеризованы в виде сильно гигроскопичных дигидрохлоридов.

Амины, необходимые для синтеза бигуанидов I, III, получены ранее описанными методами [1], а γ-(4-алкоксифенил)пропиламины получены по приведенной схеме:



Взаимодействие 4-алкоксибензилхлоридов с цианоуксусным эфиром проводилось в присутствии эквимольного количества метилата натрия и привело к 4-алкоксибензилцианоуксусным эфирам. Щелочным омылением последних получались соответствующие кислоты, которые декарбоксилированием в среде диметилформамида переводились в β-(4-алкоксифенил)пропионитрилы. Восстановлением нитрилов алюмогидридом лития получались γ-(4-алкоксифенил)пропиламины. Вследствие быстрой карбонизации аминов охарактеризованы их гидрохлориды.

Экспериментальная часть

Этиловые эфиры 4-алкоксибензилциануксусной кислоты (IV, R=CH_3, C_2H_5). К алкоголяту, приготовленному из 5,52 *г* (0,24 *г*-ат) натрия в 80 *мл* безводного метанола, при перемешивании и температуре 15° приливают 1113 *г* (1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты. Затем добавляют 0,24 моля 4-алкоксибензилхлорида в течение 30 минут. Смесь кипятят 10 часов. Спирт отгоняют, к остатку добавляют 100 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Выход IV (R=CH_3) 34,7%; т. кип. 188—192°/1 *мм*; d_4^{20} 1,1266; n_D^{20} 1,5081; MR_D найдено 61,73, вычислено 61,68. Найдено %: C 66,72; H 6,24; N 5,78. $C_{13}H_{15}NO_3$. Вычислено %: C 66,89; H 6,48; N 6,00.

Выход IV (R=C_2H_5) 34,6%: т. кип. 194—196°/1 *мм*; d_4^{20} 1,1031; n_D^{20} 1,5040; MR_D найдено 66,38, вычислено 66,29. Найдено %: C 68,17; H 6,48; N 5,90, $C_{14}H_{17}NO_3$. Вычислено %: C 68,01; H 6,93; N 5,67.

4-Алкоксибензилциануксусные кислоты (V, R=CH_3, C_2H_5). К перемешиваемому раствору 6,4 *г* (0,16 моля) едкого натра в 50 *мл* воды при 25° добавляют 0,08 моля IV (R=CH_3, C_2H_5). Перемешивание продолжают еще час при 25° и подкисляют 27 *мл* 4 *н* соляной кислоты. Смесь перемешивают 30 минут, экстрагируют эфиром и эфирный экстракт промывают водой. После отгонки растворителя остаток при стоянии 10—12 часов кристаллизуется.

Выход V (R=CH_3) 98,7%, т. пл. 75—76° (из петролейного эфира). Найдено %: C 64,01; H 5,35; N 7,11. $C_{11}H_{11}NO_3$. Вычислено %: C 64,37; H 5,40; N 6,83.

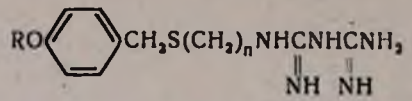
Выход V (R=C_2H_5) 90,5%, т. пл. 82—84° (из петролейного эфира). Найдено %: C 66,11; H 6,14; N 5,98. $C_{12}H_{13}NO_3$. Вычислено %: C 65,75; H 5,98; N 6,39.

β-*(4-Алкоксифенил)пропионитрилы (VI,* R=CH_3, C_2H_5). Раствор 0,08 моля V (R=CH_3, C_2H_5) в 60 *мл* диметилформамида кипятят 1,5 часа. По охлаждении выливают в 60 *мл* воды, экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым натрием. Нитрилы перегоняют в вакууме. Выход VI (R=CH_3) 73,9%; т. кип. 145—148°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5298. R_f 0,88 в тонком слое окиси алюминия в системе эфир—метанол (5 : 3). По лит. данным т. кип. 290—300°, 167°/15 *мм* [7]. Найдено %: C 74,42; H 7,11; N 8,34. $C_{10}H_{11}NO$. Вычислено %: C 74,50; H 6,88; N 8,69.

Выход VI (R=C_2H_5) 87,7%: т. кип. 150—154°/1 *мм*; d_4^{20} 1,0211; n_D^{20} 1,5152; MR_D найдено 51,51, вычислено 50,79. R_f 0,83 в тонком слое окиси алюминия в системе эфир—метанол (5 : 3). Найдено %: C 74,95; H 7,98; N 7,63. $C_{11}H_{13}NO$. Вычислено %: C 75,41; H 7,48; N 7,80.

γ-*(4-Алкоксифенил)пропиламины (VII,* R=CH_3, C_2H_5). К раствору 4,2 *г* (0,112 моля) алюмогидрида лития в 100 *мл* безводного эфира при перемешивании приливают 0,056 моля VI (R=CH_3, C_2H_5) в 30 *мл* эфира. Продолжая перемешивание, смесь нагревают 20 часов, затем обрабатывают 30 *мл* 40%-ного раствора едкого натра. Амин извлекают эфи-

Таблица 1



R	n	Выход основания, %	Т. пл. основания, °С	Молекулярная формула	Анализ, % C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	N найдено	N вычислено	S найдено	S вычислено	Т. пл. гидрохлорида, °С	Молекулярная формула	Анализ, % Cl найдено	Cl вычислено	N найдено	N вычислено
CH_3	2	83,2	128—130	$C_{12}H_{19}N_5OS$	—	—	—	—	24,72	24,89	11,32	11,40	217—218а	$C_{12}H_{21}Cl_2N_5OS$	19,83	20,01	19,52	19,76
C_2H_5	2	79,6	138—140	$C_{13}H_{21}N_5OS$	—	—	—	—	23,52	23,71	11,07	10,85	208—209б	$C_{13}H_{23}Cl_2N_5OS$	19,12	19,25	18,71	19,01
C_3H_7	2	80,4	—в	$C_{14}H_{23}N_5OS$	—	—	—	—	22,47	22,63	10,11	10,36	197—198	$C_{14}H_{25}Cl_2N_5OS$	18,36	18,54	18,02	18,31
изо-C_3H_7	2	66,3	147—148	$C_{14}H_{23}N_5OS$	—	—	—	—	22,37	22,63	10,23	10,36	216—217г	$C_{14}H_{25}Cl_2N_5OS$	18,25	18,54	18,15	18,31
C_4H_9	2	84,5	143—144	$C_{15}H_{25}N_5OS$	—	—	—	—	21,44	21,65	9,73	9,91	210- 212	$C_{15}H_{27}Cl_2N_5OS$	17,72	17,88	17,37	17,67
изо-C_4H_9	2	87,1	132—133	$C_{15}H_{25}N_5OS$	—	—	—	—	21,27	21,65	9,63	9,91	217—218	$C_{15}H_{27}Cl_2N_5OS$	17,61	17,88	17,48	17,67
CH_3	3	81,7	93—94	$C_{13}H_{21}N_5OS$	52,63	52,84	6,96	7,17	23,45	23,71	—	—	191—192	$C_{13}H_{23}Cl_2N_5OS$	19,08	19,25	18,75	19,01
C_2H_5	3	90,4	109—110	$C_{14}H_{23}N_5OS$	54,11	54,36	7,50	7,49	22,47	22,63	—	—	110—113д	$C_{14}H_{25}Cl_2N_5OS$	18,23	18,54	18,11	18,31
C_3H_7	3	77,6	110—112	$C_{15}H_{25}N_5OS$	54,97	55,61	8,01	7,79	21,24	21,65	—	—	215—217	$C_{15}H_{27}Cl_2N_5OS$	17,56	17,88	17,45	17,67

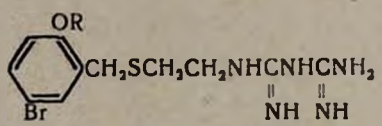
а. Т. пл. моногидрохлорида 120—122°. б. Т. пл. моногидрохлорида 124—126°. в. Не удалось закристаллизовать. г. Т. пл. моногидрохлорида 138—140°. д. Гигроскопичен.

ром. Выход VI (R=CH_3) 78,2%; т. кип. 110—112°/1 *мм*; т. пл. гидрохлорида 222—223° (из этанола). По лит. данным, т. пл. гидрохлорида 220—225° [7]. Найдено %: Cl 16,97; N 6,72. $C_{10}H_{16}ClNO$. Вычислено %: Cl 17,58; N 6,95.

Выход VII (R=C_2H_5) 71,8%, т. кип. 122—125°/1 *мм*, т. пл. гидрохлорида 231—232° (из этанола). Найдено %: Cl 15,87; N 6,30. $C_{11}H_{18}ClNO$. Вычислено %: Cl 16,45; N 6,49.

N′-[γ-(4-Алкоксифенил)пропил]бигуаниды (II, R=CH_3, C_2H_5). Смесь 0,02 моля гидрохлорида амина VII (R=CH_3, C_2H_5) и 1,7 *г* (0,02 моля) дициандиамида тщательно измельчают в ступке и при перемешивании нагревают на металлической бане. При температуре бани 120—125° смесь начинает плавиться и полностью расплавляется при температуре бани 140—145°, затем за счет экзотермической реакции температура смеси быстро поднимается; поэтому баню удаляют на 10—15 минут и затем вновь подставляют. Нагревание продолжают еще час при температуре бани 150—160° и смесь оставляют на 10—12 часов. Затвердевший продукт растворяют в 50 *мл* воды и добавляют 40%-ный раствор едкого натра до pH 9—9,5. Выпавший маслообразный осадок оставляют в холодильнике 10—12 часов, отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетона с эфиром (1:1).

Таблица 2



R	Выход основания, %	Т. пл. дигидрохлорида, °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				C		H	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	76,2	82—84	$C_{12}H_{20}BrCl_2N_5OS$	16,12	16,37	15,19	16,16
C_2H_5	64,2	69—70	$C_{13}H_{22}BrCl_2N_5OS$	15,73	15,86	15,43	16,66
C_3H_7	66,3	102—103	$C_{14}H_{24}BrCl_2N_5OS$	15,08	15,37	15,13	15,18
C_4H_9	81,4	114—115	$C_{15}H_{26}BrCl_2N_5OS$	14,81	14,91	14,67	14,73

Выход II (R=CH_3) 83,3%, т. пл. 119—121°. Обработкой спиртового раствора основания насыщенным эфирным раствором хлористого водорода получен дигидрохлорид бигуанида с т. разл. 230—231° (из этанола). Для основания найдено %: C 57,92; H 7,28; N 28,32. $C_{12}H_{19}N_5O$. Вычислено %: C 57,81; H 7,68; N 28,09. Для дигидрохлорида найдено %: Cl 22,45; N 22,04. $C_{12}H_{21}Cl_2N_5O$. Вычислено %: C 22,63; N 21,73.

Выход II (R=C_2H_5) 66,0%, основание маслообразно, т. разл. дигидрохлорида 239—240° (из этанола). Для основания найдено %: C 63,72; H 7,67; N 26,17. $C_{13}H_{21}N_5O$. Вычислено %: C 63,81; H 8,04;

N 26,59. Для дигидрохлорида найдено %: Cl 21,52; N 20,64. $C_{13}H_{23}Cl_2N_5O$. Вычислено %: Cl 21,69; N 20,83.

Бигуаниды I, III и их дигидрохлориды получены аналогично вышеописанному. Реакционная температура для каждого представителя поддерживалась на 10—15° выше температуры расплавления соответствующей смеси. Полученные данные приведены в таблицах 1,2

ԲԻԴՈՒԱՆԻԴԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ի. Ն. ՆԻԿՈԼԱԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հիպոթենզիվ և հիպոգլիկեմիկ հատկությունների հետազոտման նպատակով սինթեզված են մի շարք β-, γ-(4-ալկօքսիբենզիլմերկապտո)ալկիլ-, β-(2-ալկօքսի-5-բրոմբենզիլմերկապտո)էթիլ- և γ-(4-ալկօքսիֆենիլ)պրոպիլտանզակալված բիգուանիդներ՝ համապատասխան առաջնային ամիններից և դիցիանդիամիդի փոխազդմամբ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян,* Арм хим. ж., 21, 858 (1968); *А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян,* Арм. хим. ж. (в печати).
2. *H. C. Carrington,* Nature, 168, 1080 (1951).
3 Франц. пат. 1, 320, 255 (1963); [C. A., 59, 10010b (1963)].
4. Яп. пат. 69, 01, 981 (1969); [C. A., 70, 87848 (1969)].
5. *S. L. Shapiro, V. A. Farrino, L. Freedman,* J. Am. Chem. Soc., 81, 2220 (1959).
6. *J. Pomeranze, H. Fujiy, G. T. Mouratoff,* Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 95, 193 (1957).
7. *Beilst.*, 10, (107).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+547.781.3

СИНТЕЗ 2-(3′-ХЛОР-4′-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ИМИДАЗОЛИНОВ

А. А. АРОЯН, П. Р. АКОПЯН и Т. Р. ОВСЕПЯН

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

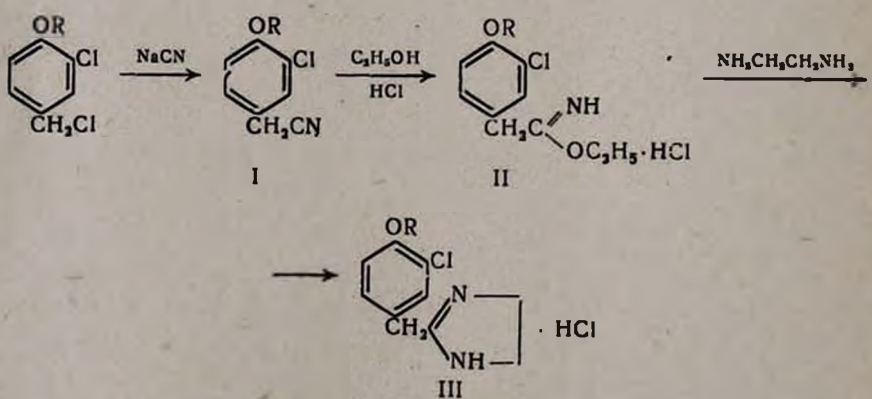
Поступило 19 XI 1970

С целью испытания антигистаминных свойств синтезирован ряд 2-(3′-хлор-4′-алкоксибензил)имидазолинов. В ходе синтеза получены и описаны 3-хлор-4-алкоксибензилцианиды, гидрохлориды этиловых иминоэфиров 3-хлор-4-алкоксифенилуксусных кислот и гидрохлориды 3-хлор-4-алкоксифенилацетамидинов.
Табл. 4, библ. ссылок 6.

Препараты замещенных имидазолинов нашли применение в качестве лекарственных средств, влияющих на систему кровообращения [1], и антагонистов гистамина [2].

В предыдущей работе сообщалось о синтезе 2-(2′-алкокси-5′-хлорбензил)имидазолинов, предварительное биологическое испытание которых выявило их антигистаминную активность. Один из них—2-(2′-этокси-5′-хлорбензил)имидазолин, в разведении $1\cdot10^{-6}$ снимал сокращение, вызванное гистамином, использованным в концентрации $1\cdot10^{-6}$ на 96% [3].

Для проверки влияния изменения положения хлора в ароматической части на биологические свойства имидазолинов нами синтезированы имидазолины структуры III по следующей общей схеме:

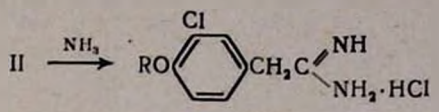


I II III

3-Хлор-4-алкоксибензилхлориды получены по разработанным нами ранее способам хлорметилирования о-хлоралкоксибензолов [4, 5]. Взаимодействие 3-хлор-4-алкоксибензилхлоридов с цианистым натрием

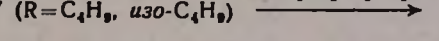
привело к нитрилам I. Пропусканием сухого хлористого водорода через смесь нитрилов с эквивалентным количеством безводного этанола в эфире с высокими выходами получены гидрохлориды этиловых иминоэфиров 3-хлор-4-алкоксифенилуксусных кислот (II); это белые кристаллические вещества с невысокими температурами плавления. 2-Замещенные имидазолины получены взаимодействием иминоэфиров II с этилендиамином в среде безводного этилового спирта.

Иминоэфиры II были использованы также для получения гидрохлоридов 3-хлор-4-алкоксифенилацетамидинов (IV).



IV

Последние являются удобными соединениями для перехода к замещенным диоксипиримидинам [6] и 2-имидазолинам. Нами они использованы для встречного синтеза замещенных 2-имидазолинов с целью их идентификации.



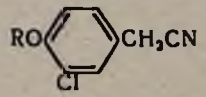
Экспериментальная часть

3-Хлор-4-алкоксибензилцианиды (I). Смесь 0,1 моля 3-хлор-4-алкоксибензилхлорида, 7,4 *г* (0,14 моля) измельченного цианистого натрия, 1 *г* йодистого натрия и 60 *мл* абсолютного ацетона при перемешивании кипятят на водяной бане в течение 26—30 часов. Затем отфильтровывают осадок, отгоняют ацетон, к остатку приливают 50 *мл* воды и маслянистый слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 3-хлор-4-алкоксифенилуксусных кислот (II). К раствору 0,1 моля 2-хлор-3-алкоксибензилцианида в 30 *мл* абсолютного эфира прибавляют 4,6 *г* (0,1 моля) абсолютного этанола. При охлаждении через смесь пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Затем удаляют в вакууме растворитель и выпавший осадок отфильтровывают, дважды промывают эфиром (табл. 2).

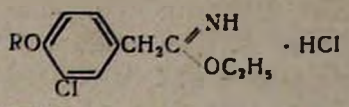
Гидрохлориды 2-(3′-хлор-4′-алкоксибензил)имидазолинов (III). Смесь 0,05 моля гидрохлорида этилового иминоэфира 3-хлор-4-алкоксифенилуксусной кислоты, 0,33 *г* (0,055 моля) безводного этилендиамина и 20 *мл* абсолютного этанола кипятят на водяной бане 6 часов. Затем в раствор пропускают сухой хлористый водород до кислой реакции на конго. От горячего раствора отфильтровывают осадок—гидрохлорид этилендиамида. Фильтрат выпаривают. Продукт кристаллизуется при добавлении абсолютного эфира. Перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 3).

Таблица 1



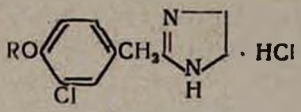
R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Анализ, %			
									Cl		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	79,9	—	47—49	$C_{11}H_{12}ClNO$	—	—	—	—	16,62	16,91	6,38	6,70
изо-C_3H_7	63,2	150—152/1	—	$C_{11}H_{12}ClNO$	1,0606	1,5278	59,19	55,66	16,67	16,91	6,43	6,70
C_4H_9	68,8	163—165/1	—	$C_{12}H_{14}ClNO$	1,1129	1,5248	61,58	60,28	15,82	15,84	6,02	6,28
изо-C_4H_9	59,4	155—156/1	—	$C_{12}H_{14}ClNO$	1,1056	1,5211	61,60	60,28	15,77	15,84	5,96	6,28
C_5H_{11}	79,6	165—168/1	—	$C_{13}H_{16}ClNO$	1,0931	1,5171	65,81	64,89	14,82	14,91	5,68	5,91

Таблица 2



R	Выход, %	т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	51,1	112—113	$C_{13}H_{19}Cl_2NO_2$	53,12	53,40	6,50	6,55	24,13	24,31
изо-C_3H_7	95,2	85—86	$C_{13}H_{19}Cl_2NO_2$	53,03	53,40	6,31	6,55	24,02	24,31
C_4H_9	67,1	110—111	$C_{14}H_{21}Cl_2NO_2$	54,54	54,89	6,75	6,91	22,92	23,22
изо-C_4H_9	73,2	95—96	$C_{14}H_{21}Cl_2NO_2$	54,73	54,89	6,58	6,91	22,91	23,22
C_5H_{11}	79,7	97—98	$C_{15}H_{23}Cl_2NO_2$	55,97	56,27	7,02	7,24	21,87	22,18

Таблица 3



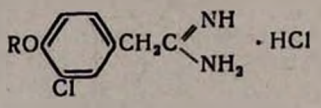
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %							
				C		H		Cl		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	53,8	165—166	$C_{11}H_{14}Cl_2N_2O$	50,56	50,59	5,66	5,40	27,55	27,18	10,56	10,72
C_2H_5	51,1	195—197	$C_{12}H_{16}Cl_2N_2O$	52,35	52,37	6,12	5,86	26,02	25,76	9,92	10,17
C_3H_7	76,3	131—133	$C_{13}H_{18}Cl_2N_2O$	52,68	53,99	6,58	6,27	24,67	24,51	9,43	9,68
изо-C_3H_7	76,3	142—144	$C_{13}H_{18}Cl_2N_2O$	54,09	53,99	6,50	6,27	24,82	24,51	9,37	9,68
C_4H_9	78,4	167—168	$C_{14}H_{20}Cl_2N_2O$	55,62	55,45	6,99	6,64	23,46	23,38	8,97	9,23
изо-C_4H_9	52,3	193—195	$C_{14}H_{20}OCl_2N_2O$	54,90	55,45	6,97	6,64	23,59	23,38	9,01	9,23
C_5H_{11}	52,2	171—173	$C_{15}H_{22}Cl_2N_2O$	56,32	56,79	6,73	6,99	22,76	22,34	8,72	8,82

Гидрохлориды 3-хлор-4-алкоксифенилацетамидинов (IV). Смесь 0,1 моля гидрохлорида этилового иминоэфира 2-алкокси-5-хлорфенилуксусной кислоты и 100 *мл* абсолютного этанола насыщают аммиаком до полного растворения осадка. Отгоняют этиловый спирт досуха, добавляют абсолютный эфир и отфильтровывают выпавшие кристаллы (таблица 4).

Гидрохлорид 2-(3′-хлор-4′-бутоксибензил)имидазолина. Смесь 1,38 *г* (0,005 моля) гидрохлорида 3-хлор-4-бутоксифенилацетамидина, 0,32 *г* (0,0054 моля) этилендиамина и 5 *мл* этанола кипятят на водяной бане 6 часов. Затем в раствор пропускают сухой хлористый водород до кислой реакции на конго. От горячего раствора отфильтровывают осадок—

гидрохлорид этилендиамина. Фильтрат выпаривают, продукт кристаллизуется при добавлении абсолютного эфира. Выход 0,9 г (59,6%); т. пл. 167—168° (из этанола). Найдено %: C 55,05; H 7,24; Cl 23,46; N 9,47. $C_{14}H_{20}Cl_2N_2O$. Вычислено %: C 55,45; H. 6,64; Cl 23,38; N 9,23.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	91,1	133—135	$C_{11}H_{16}Cl_2N_2O$	50,57	50,19	6,29	6,13	10,88	10,64
изо-C_3H_7	77,6	141—143	$C_{11}H_{16}Cl_2N_2O$	50,49	50,19	6,33	6,13	10,96	10,64
C_4H_9	64,8	135--136	$C_{12}H_{18}Cl_2N_2O$	51,53	51,99	6,71	6,54	10,38	10,10
изо-C_4H_9	72,1	153—155	$C_{12}H_{18}Cl_2N_2O$	51,20	51,99	6,82	6,54	10,27	10,10
C_5H_{11}	84,2	113—115	$C_{13}H_{20}Cl_2N_2O$	53,33	53,60	7,38	6,92	9,89	9,62

Гидрохлорид 2-(3′-хлор-4′-изобутоксибензил)имидазолина получен аналогичным образом. Выход: 50,1%; т. пл. 194—195°. Найдено %: C 54,9; H 6,97; Cl 24,15; N 9,38. $C_{14}H_{20}Cl_2N_2O$. Вычислено %: C 55,45; H 6,64; Cl 23,38; N 9,23.

2-(3′-ՔԼՈՐ 4′- ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ԻՄԻԴԱԶՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Պ. Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Էթիլենդիամինի հետ 3-քլոր-4-ալկօքսիֆենիլքացախաթթվի էթիլային իմինաէսթերների և 3-քլոր-4 ալկօքսիֆենիլացետամիդների և 3-քլոր -4-ալկօքսիֆենիլացետամիդինների հիդրոքլորիդների փոխազդմամբ անտիհիստամինային հատկություններ փորձարկման նպատակով սինթեզված են մի շարք 2-(3′-քլոր-4′- ալկօքսիբենզիլ)իմիդազոլիններ։ Իմինաէսթերների սինթեզի համար անհրաժեշտ 3-քլոր -4-ալկօքսիբենզիլցիանիդներն ստացված են 3-քլոր -4- ալկօքսիբենզիլքլորիդների հետ նատրիումի ցիանիդի ռեակցիայով։ 3-Քլոր -4- ալկօքսիֆենիլքացախաթթվի էթիլային իմինաէսթերների հիդրոքլորիդներն օգտագործված են նաև 3-քլոր -4- ալկօքսիֆենիլացետամիդինների ստացման համար։

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Meier, R. Muller*, Schweiz. Med. Wocheschr., 69, 1271 (1939); *J. Lussier*, Rev. can. biol., 5, 462 (1946); [C. A., 41, 810b (1947)].
2. *B. N. Halpern*, Arch. Intern. Pharmacodyn. Therap., 68, 339 (1942); [C. A., 38, 597 (1944)].
3. *А. А. Ароян, М. А. Ирадян*, Арм. хим. ж., 23, 185 (1970); *М. А. Ирадян* канд. дисс., Ереван, 1970.
4. *А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, В. В. Ледяев*, Арм. хим. ж., 22, 406 (1969).
5. *А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, В. В. Ледяев*, Арм. хим. ж., (в печати).
6. *А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян*, Арм. хим. 22, 498 (1969).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 542.91+547.854.5

ПРОИЗВОДНЫЕ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

НЕКОТОРЫЕ 5-АЛКИЛ-5-*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛБАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ

А. Л. МНДЖОЯН и А. С. АДЖИБЕКЯН

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

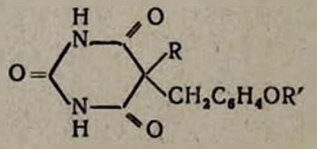
Поступило VII 1970

Для испытания биологических свойств синтезированы 5-алкил-5-*п*-алкоксибензилбарбитуровые кислоты конденсацией двузамещенных малоновых эфиров с мочевиной. Табл. 2, библ. ссылок 12.

За последнее десятилетие значительное повышение интереса к производным барбитуровой кислоты связано с их разнообразными биологическими свойствами. Помимо широкого применения в медицинской практике в качестве снотворных, обезболивающих препаратов, а также средств против диабета [1], противоядия против яда гадюки [2] и т. д., производные барбитуровой кислоты находят все большее применение в химической промышленности.

Незамещенная барбитуровая кислота, конденсируясь с формальдегидом, образует смолы [3]. Некоторые ее производные применяются как катализаторы полимеризации галоидных винилов [4] и стирола [5]. По данным ряда авторов [6], эти кислоты принимают участие также в процессах жизнедеятельности. Так, тимин, содержащийся в составе ДНК, при биологическом окислении образует барбитуровую кислоту.

В ряду 5-алкил-5-бензилбарбитуровых кислот только 5-этил-5-бензилбарбитуровая кислота обладает гипнотическим эффектом [7]. Данные, свидетельствующие о перспективности исследований в данной области, послужили основой для синтеза 5,5-дизамещенных барбитуровых кислот. В настоящей работе описывается группа веществ следующего строения.



$R=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9,\ CH_2=CHCH_2;\quad R'=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9.$

По данным литературы, 5,5-дизамещенные барбитуровые кислоты, в основном, получаются конденсацией эфиров циануксусной кислоты, соответствующих малоновых кислот, их эфиров или хлорангидридов с мочевиной [8,9]. Известен еще метод кон-

денсации диамида малоновой кислоты с диалкилкарбонатом в присутствии амида натрия в жидком аммиаке [10].

Нами выбран как более доступный с точки зрения исходных продуктов и простоты проведения реакций метод, основанный на конденсации мочевины с малоновыми эфирами.

Исходные монозамещенные малоновые эфиры получены взаимодействием диэтилового эфира малоновой кислоты с алкилбромидами в абсолютном толуоле в присутствии гидрида лития [11]. Промежуточные монозамещенные производные очищались обычной обработкой и после перегонки в вакууме в аналогичных условиях вводились в реакцию с *п*-алкоксибензилхлоридами (табл. 1). Выходы двузамещенных малоновых эфиров колеблются от 43 до 68%. Конденсация двузамещенных малоновых эфиров с мочевиной проведена обычным способом в присутствии алкоголята натрия [12]. 5,5-Дизамещенные барбитуровые кислоты (табл. 2) выделяются в виде труднокристаллизующихся масел. Очистка конечных продуктов перекристаллизацией была затруднена ввиду их плохой растворимости, вследствие чего некоторые их них были подвергнуты очистке переводом в соответствующие натриевые соли.

Чистота двузамещенных малоновых эфиров проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия второй степени активности с подвижной фазой бензол—ацетон (10:1) и проявлением йодом.

ИК спектры барбитуровых кислот содержат полосы поглощения -CO—NH—CO- (1720—1755 $см^{-1}$) и -NH—CO—NH- (1670 $см^{-1}$) групп.

Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры двузамещенных малоновых кислот. К 0,79 *г* (0,1 моля) измельченного гидрида лития в 100 *мл* абсолютного толуола при перемешивании прибавляют в течение 30 минут 0,1 моля свежеперегнанного монозамещенного малонового эфира в 100 *мл* абсолютного толуола и нагревают при 60—70° в течение 2—3 часов, после чего приливают раствор 0,1 моля *п*-алкоксибензилхлорида в 25 *мл* абсолютного толуола в течение 10 минут. Смесь кипятят 12 часов, охлаждают, отгоняют толуол, к остатку приливают воду, экстрагируют эфиром и после высушивания сульфатом натрия отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

5-Алкил-5-п-алкоксибензилбарбитуровые кислоты. Получают этилат натрия из 60 *мл* абсолютного этилового спирта и 3,5 *г* (0,15 *г-ат*) натрия. К алкоголяту прибавляют 6 *г* (0,1 моля) свежеперекристаллизованной мочевины и нагревают при перемешивании до растворения. Затем приливают 0,05 моля диэтилового эфира алкил-*п*-алкоксибензилмалоновой кислоты. Смесь кипятят 12 часов, отгоняют спирт. После промывки эфиром остаток растворяют в 70—80 *мл* воды и водный слой при охлаждении льдом подкисляют 18—20%-ной соляной кислотой. Образо-

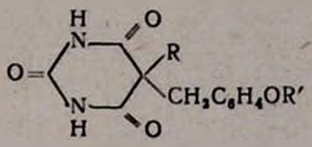
Таблица 1

$R'OC_6H_4CH_2CR(COOC_2H_5)_2$

R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ, %				R_f
									C		H		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C_2H_5	CH_3	44,4	188—190/2	$C_{17}H_{24}O_5$	1,0973	1,4940	81,81	82,05	67,18	66,23	7,65	7,84	0,68
C_3H_7	CH_3	56,2	192—193/2	$C_{18}H_{26}O_5$	1,0957	1,4938	85,63	86,67	67,31	67,05	8,08	8,12	0,78
C_4H_9	CH_3	50,0	195—200/2	$C_{19}H_{28}O_5$	1,0659	1,4896	91,95	91,29	67,90	67,83	8,80	8,39	0,76
CH_3	C_2H_5	58,3	190—192/1	$C_{17}H_{24}O_5$	1,0775	1,4911	82,90	82,05	67,76	66,20	6,96	7,84	0,75
C_2H_5	C_2H_5	48,8	198—200/1	$C_{18}H_{26}O_5$	1,0710	1,4882	86,85	86,67	66,66	67,08	8,30	8,13	0,75
C_3H_7	C_2H_5	40,2	190—195/1	$C_{19}H_{28}O_5$	1,0639	1,4898	91,40	91,29	67,64	67,83	7,95	8,36	0,80
C_4H_9	C_2H_5	59,5	202—203/1	$C_{20}H_{30}O_5$	1,0609	1,4887	95,29	95,91	68,18	68,55	8,20	8,62	0,72
CH_3	C_3H_7	54,3	195—198/1	$C_{18}H_{26}O_5$	1,0557	1,4848	87,48	86,67	67,20	67,08	8,07	8,13	0,78
C_2H_5	C_3H_7	56,8	196—200/1	$C_{19}H_{28}O_5$	1,0590	1,4898	91,81	91,29	67,88	67,83	8,80	8,36	0,72
C_3H_7	C_3H_7	44,3	206—207/1	$C_{20}H_{30}O_5$	1,0464	1,4890	96,66	95,91	68,35	68,53	8,85	8,60	0,65
C_4H_9	C_3H_7	44,2	207—210/1	$C_{21}H_{32}O_5$	1,0400	1,4888	101,11	100,52	69,15	69,05	8,80	8,78	0,68
CH_3	C_4H_9	50,6	195—197/1	$C_{19}H_{28}O_5$	1,0442	1,4888	92,84	91,30	68,20	67,83	7,80	8,30	0,67
C_2H_5	C_4H_9	58,5	200—201/2	$C_{20}H_{30}O_5$	1,0947	1,4869	94,55	95,91	68,40	68,55	7,99	8,60	0,58
C_3H_7	C_4H_9	49,6	205—206/2	$C_{21}H_{32}O_5$	1,0403	1,4872	100,80	100,52	68,90	69,05	9,40	8,78	0,57
C_4H_9	C_4H_9	50,0	208—210/2	$C_{22}H_{34}O_5$	1,0484	1,4868	103,80	105,14	69,60	69,78	9,28	9,44	0,56

вавшиеся маслообразные продукты перекристаллизовывают из этилового спирта; некоторые из них закристаллизовываются после длительного стояния в холодильнике.

Таблица 2



R	R′	Выход, %	Т. пл., C°	Молекулярная формула	Анализ, %					
					C		H		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	CH_3	43,1	*	$C_{15}H_{18}N_2O_4$	63,95	63,15	7,10	6,62	8,85	9,20
C_4H_9	CH_3	41,0	208—209	$C_{16}H_{20}N_2O_4$	62,89	62,60	6,28	6,25	9,60	9,65
CH_3	C_2H_5	61,6	*	$C_{14}H_{16}N_2O_4$	61,35	60,86	5,84	6,02	10,78	10,13
C_2H_5	C_2H_5	44,3	105—106	$C_{15}H_{18}N_2O_4$	61,82	62,00	6,64	6,24	9,28	9,60
C_3H_7	C_2H_5	48,3	111—112	$C_{16}H_{20}N_2O_4$	63,42	63,15	6,07	6,62	9,84	9,20
C_4H_9	C_2H_5	35,3	109—110	$C_{17}H_{22}N_2O_4$	63,82	64,53	7,12	7,00	8,13	8,82
CH_3	C_3H_7	50,0	136—137	$C_{15}H_{18}N_2H_4$	62,18	62,06	6,40	6,24	10,51	9,64
C_2H_5	C_3H_7	32,2	204—205	$C_{16}H_{20}N_2O_4$	62,97	63,15	7,87	6,62	10,58	9,20
C_3H_7	C_3H_7	53,6	198—199	$C_{17}H_{22}N_2O_4$	64,35	64,10	6,78	6,90	8,85	8,78
C_4H_9	C_3H_7	55,2	162—163	$C_{18}H_{24}N_2O_4$	64,90	65,01	7,40	7,27	8,22	8,43
C_3H_5	C_3H_7	41,5	95—96	$C_{17}H_{20}N_2O_4$	64,69	64,58	6,20	6,37	9,54	8,88
CH_3	C_4H_9	47,3	122—123	$C_{16}H_{20}N_2O_4$	63,23	63,15	6,18	6,62	9,34	9,20
C_2H_5	C_4H_9	46,7	192—195	$C_{17}H_{22}N_2O_4$	63,87	64,13	6,35	6,96	8,63	8,78
C_3H_7	C_4H_9	51,0	195—196	$C_{18}H_{24}N_2O_4$	64,96	65,04	6,85	7,27	8,32	8,42
C_4H_9	C_4H_9	48,6	216—218	$C_{19}H_{26}N_2O_4$	65,80	65,85	7,16	7,56	8,00	8,08

* Натриевые соли.

ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԹՎԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

ՄԻ ՔԱՆԻ 5-ԱԼԿԻԼ-5- պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԹՈՒՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Ա. Ս. ՀԱՋԻԲԱԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հակացնցումային հատկություններ ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են բարբիտուրաթթվի մի շարք ածանցյալներ։ Մալոնային սինթեզով ստացված միատեղակալված մալոնային էսթերները պ-ալկօքսիբենզիլքլորիդների հետ լիթիումի հիդրիդի ներկայությամբ բացարձակ չոր տոլուոլի միջա-

վայրում փոխազդելով առաջացրել են երկտեղակալված մալոնային էսթերներ։ Վերջիններս նատրիումի ալկոհոլատի ներկայությամբ սպիրտի միջավայրում կոնդենսվում են միզանյութի հետ, տալով 5-ալկիլ -5- (պ-ալկօքսիբենզիլ)բարբիտուրաթթուներ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Vigante*, Acta univ. Latviensis, Med. Eakul. Serija. 2, 193 (1935); [C. A., 30 5307 (1936)].
2. *Такадзи, Сэкигути*, Яп. пат. 6599 (1954); [РЖХ, 1958, 22504].
3. *W. Zerweck, M. Shubert*, Герм. пат. 734139 (1943); [C. A. 38, 1302 (1944)].
4. *H. F. Park*, пат. США 2.664.416 (1953); [C. A., 48, 4252 (1954)].
5. *G. Swann, E. L. Humberger*, Брит. пат. 684489 (1952); [C. A., 47, 7257 (1953)].
6. *Ф. Крик*, Хим. наука и пром., 1, 472 (1956); *F. J. S. Lara*. J. Bacter., 64, 271,279 (1952); *O. Hayaishi, A. Kornberg*, J. Am. Chem. Soc., 73. 2975 (1951).
7. *A. Dox, L. Yoder*, J. Am. Chem. Soc., 44, 1141 (1922).
8. Брит. пат. 468683 (1937); [C. A., 32, 730 (1938)].
9. *K. Abe*, J. Pharm. Soc. Japan, 75, 885 (1955); [C. A., 50, 4978 (1956)].
10. *K. Shimo, Sh. Wakamatsu*, C. A., 54, 6740g (1960).
11. *О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 371 (1962).
12. *S. M. McElvain, H. Burkett*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1831 (1942).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.8+678.744.72

РАСТВОРИМОСТЬ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

М. А. ЭНФИАДЖЯН, Л. Н. НАЗАРЯН и А. Е. АКОПЯН

Ереванский отдел НПО «ПЛАСТПОЛИМЕР»

Поступило I VI 1970

Рефрактометрическим методом исследована растворимость винилацетата, винилпропионата и винилбутирата в водных растворах поливинилового спирта. Установлено, что растворимость мономеров возрастает с увеличением концентрации поливинилового спирта.

Изучена кинетика растворения мономеров при 60° и показано, что насыщение раствора поливинилового спирта винилацетатом наступает за 11 часов, а винилпропионатом и винилбутиратом—за 32 часа.

Рис. 1., табл. 2, библ. ссылок 8.

При синтезе полимеров и сополимеров сложных виниловых эфиров методом эмульсионной полимеризации в качестве эмульгатора, в основном, применяется поливиниловый спирт.

В связи с этим представляет определенный интерес изучение растворимости сложных виниловых эфирных мономеров, например, винилацетата, винилпропионата и винилбутирата, в водных растворах поливинилового спирта при температуре полимеризации этих мономеров в эмульсии.

Относительно растворимости углеводородов и мономеров в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеется ряд исследований [1—8]. Однако они, в основном, относятся к растворимости бензола, стирола, гептана, олеофильных красителей, а также мономеров, применяемых в производстве синтетического каучука. Что же касается характера и величины растворимости вышеперечисленных эфирных мономеров в водных растворах поливинилового спирта, то в литературе почти отсутствуют какие-либо указания по этому поводу.

В качестве поверхностно-активного вещества нами был использован поливиниловый спирт марки ПВС-4 с содержанием ацетатных групп 0,92%. Мономеры сложных виниловых эфиров характеризовались показателями, приведенными в таблице 1.

Количество растворенного мономера определяли по изменению коэффициента рефракции по методике, приведенной в работе [8], используя следующее уравнение:

$$v_м = v_э \frac{\frac{n_э^2-1}{n_э^2+2} - \frac{n_р^2-1}{n_р^2+2}}{\frac{n_р^2-1}{n_р^2+2} - \frac{n_м^2-1}{n_м^2+2}},$$

где n — коэффициент рефракции; v — объем, р, э, м — индексы, относящиеся соответственно к раствору мономера в водном растворе эмульгатора, исходному раствору эмульгатора и мономеру.

Коэффициенты рефракции определяли при помощи рефрактометра ИРФ-23

Таблица 1

Мономеры	Т. кип., °С	$\rho_м$	n_D^{20}
Винилацетат	72,5	0,932	1,40954
Винилпропионат	92,0	0,915	1,41971
Винилбутират	114,0	0,899	1,42564

Для проведения каждого определения 10 *мл* раствора поливинилового спирта отмерялось в стеклянный сосуд с притертой пробкой емкостью 50 *мл*. Туда же вводился при помощи микробюретки определенный объем мономера. Содержимое колбы перемешивалось и термостатировалось при 60° на определенное время. При этой же температуре определяется коэффициент рефракции для раствора ($n_р$), эмульгатора ($n_э$) и мономера ($n_м$). Использовали растворы поливинилового спирта концентраций от 1 до 7%.

Для сравнения в аналогичных условиях определялись растворимости исследуемых мономеров в чистой воде при 20 и 60°. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Растворимость сложных виниловых эфиров в воде, *мл*

Мономеры	Температура, °С	
	20	60
Винилацетат	0,15	0,300
Винилпропионат	0,03	0,178
Винилбутират	0,02	0,085

При растворении мономеров в водном растворе поливинилового спирта коэффициент рефракции системы изменяется до насыщения раствора мономером. Так, насещение раствора поливинилового спирта ви-

нилацетатом имеет место за 11 часов, а винилпропионатом и винилбутиратом—за 32 часа.

На рисунке приведены данные о растворимости мономеров в растворах поливинилового спирта различных концентраций при 60°.

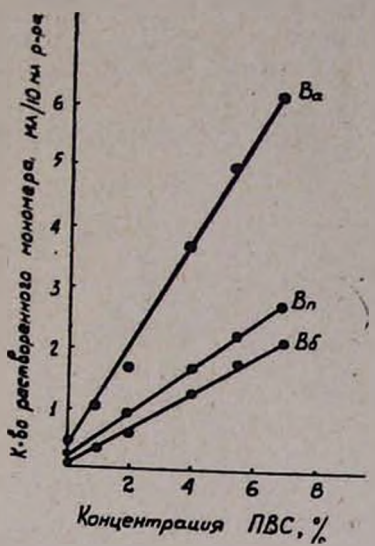


Рис. Зависимость растворимости винилацетата, винилпропионата и винилбутирата от концентрации поливинилового спирта при 60°.

Из приведенных данных следует, что растворимость мономеров линейно возрастает с повышением концентрации поливинилового спирта. При этом увеличение длины цепи кислотного радикала в эфирной группе приводит к уменьшению растворимости мономера, что очевидно, связано с увеличением гидрофобности и фактора асимметричности молекулы мономера.

ՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ա. ԷՆՖԻԱՋՅԱՆ, Լ. Ն. ՆԱՋԱՐՅԱՆ և Հ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ռեֆրակտոմետրիկ եղանակով հետազոտված է պոլիվինիլային սպիրտի ջրային լուծույթում վինիլացետատի, վինիլպրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի լուծելիությունը։

Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլային սպիրտի կոնցենտրացիայի բարձրացման հետ աճում է մոնոմերների լուծելիությունը։

Ուսումնասիրված է 60°-ում մոնոմերների լուծելիության կինետիկան և ցույց է տրված, որ վինիլացետատով պոլիվինիլային սպիրտի լուծույթի հագեցնալը տեղի է ունենում 11 ժամում, իսկ վինիլպրոպիոնատով և վինիլբուտիրատով՝ 32 ժամում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. И. Юрженко*, ЖОХ, 16, 1171 (1946).
2. *С. С. Воюцкий, М. А. Зайцева*, Усп. хим., 16, 69 (1947).
3. *Л. Е. Перегудова, С. С. Воюцкий*, Колл. ж., 10, 309 (1948).
4. *А. И. Юрженко, Р. В. Кучер*, Колл. ж., 14, 283 (1952).
5. *В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, К. Т. Очурова*, ДАН СССР, 123, 505 (1958).
6. *В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, Г. П. Большова*, ДАН СССР, 142, 950 (1962).
7. *Г. П. Ямпольская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, В. А. Волынская*, Высокомол соед. 7, 1956 (1965).
8. *Э. Л. Шакарян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян*, Арм. хим. ж., 23, 10 (1970).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.271+547.415

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛБОРАНА С НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 14 I 1971

В ходе работ, предпринятых с целью изучения боразотных соединений, нами исследовано взаимодействие трибутилборана с пиперидином (I), индолом (II) и N-метилпиперидином (III).

Взаимодействие трибутилборана с пиперидином имеет место уже при комнатной температуре. Реакция протекает с саморазогреванием, приводя к вязкому аддукту—пиперидинотрибутилборану (85%), при нагревании которого при температуре бани 150° в течение 30 часов образуются бутен-1 и водород с выходами ~70%. Основное количество газов образуется в течение 20 часов.

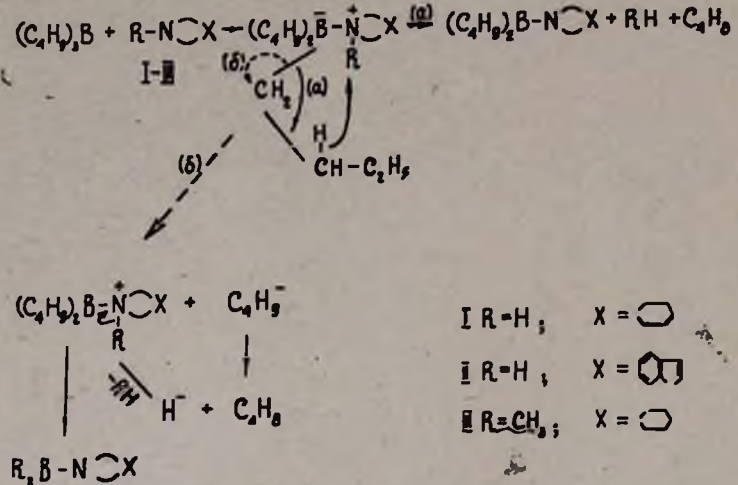
Образование бутена-1 и водорода с выходами ~ 80% наблюдалось и при нагревании трибутилборана с индолом при 150° в течение 23 часов. Однако выделить комплекс нам не удалось ни при комнатной температуре, ни при нагревании при 110°. В обоих случаях компоненты без изменения выделены обратно. Следует отметить, что индол очень плохо растворяется в трибутилборане.

Полученные данные свидетельствуют том, что в этом случае комплекс получается при более высокой температуре.

Согласно литературным данным, первичные амины при взаимодействии с трибутилбораном, наряду с бутеном-1, образуют бутан. Соотношение последних меняется в зависимости от природы взятого амина [1]. Нам не удалось обнаружить и следов бутана ни при разложении пиперидинотрибутилборана, ни при нагревании индола с трибутилбораном. Причина такого различия в поведении первичных аминов и исследованных вторичных аминов нами не выяснена.

Нам не удалось выделить комплекса и при взаимодействии трибутилборана с III. Однако нагревание эквимолекулярной смеси этих веществ при 150° в течение 30 часов привело к образованию бутена-1 и метана с выходами ~10%, что могло иметь место только при промежуточном образовании комплекса.

Взаимодействие аминов I—III с трибутилбораном может протекать по одной из данных схем, одна из которых включает в себя промежуточное образование бутильного аниона (б), вторая—схема шестичленного циклического переноса (а).



Мы отдаем предпочтение схеме (а).

Рассмотрение полученных данных еще раз говорит в пользу того, что в образовании аминборанов решающую роль играет не основность амина, а стерические факторы [2].

Экспериментальная часть

Пиперидинотрибутилборан. К 9,4 *г* (0,0516 моля) трибутилборана по каплям прибавлено 4,4 *г* (0,0516 моля) пиперидина. Уже при прибавлении первых капель амина наблюдается сильное разогревание и загустение смеси. Реакционная смесь оставлена на ночь. Перегонкой получено 11,6 *г* (85%) пиперидинотрибутилборана с т. кип. 110—112°/10,5 *мм*: d_4^{20} 0,8486; n_D^{20} 1,4688. Найдено %: C 75,75; H 14,42; B 3,91. $C_{17}H_{38}B$. Вычислено %: C 76,40; H 14,23; B 4,12.

Разложение аминборанов. Пиперидинотрибутилборан нагревался в течение 30 часов в колбе с обратным холодильником, последовательно соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым до—70 +—80°, и газометром, при температуре бани 150°. Бутен собирался в змеевиковом приемнике, а водород—в газометре.

В двух других опытах на такой же установке нагревалась эквимолекулярная смесь амина с трибутилбораном.

Полученные газы идентифицированы с помощью ГЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов,* ДАН СССР, 126, 575 (1959).
2. *В. Джерард,* «Химия органических соединений бора», Изд. «Химия», Москва, 1966, стр. 122.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Օ. Հ. Վարդապետյան, Հ. Հ. Չալթիկյան, Ա. Հ. Մարտիրոսյան — *Պիրիդին—կալիումի պերսուլֆատ կոմպլեքսի մասին* 755

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ա. Գ. Խաչատրյան, Հ. Հ. Չալթիկյան — *Պերսուլֆատ-իոն—փոփոխական վալենտականության կատիոն դանդաղ ընթացող ռեակցիաների կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրության համար կալիումի պերսուլֆատ—էթանոլ ռեակցիայի կիրառելիության հնարավորության մասին* . . . 759

Ա. Ա. Հովհաննիսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ի. Ա. Գրիցկովա — *Էմուլգատորի շերտերի կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը պոլիմերացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա։* IV. *Ջերմաստիճանի ազդեցությունը քլորոպրենի ինքնաբերաբար ընթացող պոլիմերացման արագության վրա* 765

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Վ. Մ. Թառայան, Ա. Ա. Սարգսյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — *Անալիտիկ քիմիայում թիոպիպերիդոնի գործադրության մասին։* III. *Մերկուրի- և մերկուրո-իոնների հետ թիոպիպերիդոնի ռեակցիայի ուսումնասիրություն* 769

Օրգանական քիմիա

Ա. Ա. Ավետիսյան, Գ. Ե. Թաղևոսյան, Մ. Տ. Դանղյան — *Չհագեցած լակտոնների բնագավառում։* VII. *3-Կարբօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների աղերի ստացում և նրանց քայքայում* 777

Լ. Զ. Ղազարյան, Ծ. Խ. Վարդանյան — β-N,N-*Դիալկիլամինակարբալդեհիդների դիալկիլացետալների սինթեզ* 782

Կ. Ա. Անդրիանով, Վ. Վ. Աստախին, Մ. Հ. Մելիքյան, Վ. Կ. Պոժով — α,ω-*դի(Ամինո)պոլիօրգանոսիլօքսանների սինթեզ* 786

Ա. Լ. Մնջոյան, Է. Ա. Մարգարյան, Ռ. Ս. Բալայան, Վ. Մ. Ավագյան, Ա. Ս. Ծատինյան — *Արիլալկիլամինների ածանցյալներ։* III. N-*(3,3-Դիարիլպրոպիլ)*-N-*արիլ(դիֆենիլ)ալկիլամինների սինթեզ և ֆարմակոլոգիական հատկությունները* 791

Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Հ. Ց. Ղազարյան, Գ. Գ. Ասատրյան, Ա. Թ. Բաբայան — β,γ-*Չհագեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ։* X. β,γ-*Չհագեցած ամինների կոնդենսումն արոմատիկ ածխաջրածինների հետ, ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ* 798

Գ. Մ. Պողոսյան, Լ. Մ. Հակոբյան, Վ. Ա. Ասլամազյան, Ս. Գ. Մացոյան — *Ստիրոլի ածանցյալներ։* XXIII. *3-Բրոմ-4-ալկօքսիստիրոլների սինթեզ և պոլիմերացում* 802

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Հ. Խորենյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Է. Ս. Մարաշյան — *Հետազոտություններ պ-ալկօքսիբենզոյական թթուների ածանցյալների բնագավառում։* XXVIII. *2,4- և 2,6-Դիալկօքսի-բենզոյական թթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզ* 809

Գ. Մ. Պողոսյան, Թ. Գ. Կարապետյան, Ս. Գ. Մացոյան — *Ստիրոլի ածանցյալներ։* XXII. *2-Վինիլբենզոյական թթվի ամիդների սինթեզ և պոլիմերացում* . . . 816

Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան, Ի. Ն. Նիկոլաևա — *Բիգուանիդի ածանցյալների սինթեզ* 822

Հ. Ա. Հարոյան, Գ. Ռ. Հակոբյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան — *2-(3'-Քլոր-4'-ալկօքսիբենզիլ)-իմիդազոլինների սինթեզ* 828

Ա. Լ. Մնջոյան, Ա. Ս. Հաջիբեկյան — *Բարբիտուրաթթվի ածանցյալներ։ Մի քանի 5-ալկիլ-5-պ-ալկօքսիբենզիլբարբիտուրաթթուներ* 834

Քիմիական տեխնոլոգիա

Մ. Ա. Էնֆիաջյան, Լ. Ն. Նազարյան, Հ. Ե. Հակոբյան — *Վինիլային էսթերների լուծելիությունը պոլիվինիլային սպիրտի ջրային լուծույթներում* 839

Կարճ հաղորդումներ

Դ. Բ. Բաղդասարյան, Կ. Ս. Բաղալյան, Մ. Հ. Ինճիկյան — *Տրիբուտիլբորանի փոխազդեցությունը մի քանի ամինների հետ* 843

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

О. А. Вартапетян, О. А. Чалтыкян, А. А. Мартиросян — О комплексе пиридина с персульфатом калия 755

Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян — О возможности применения реакции персульфат калия—этанол для изучения кинетики и механизма медленно протекающих реакций персульфат-ион—катион переменной валентности 759

А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова — Влияние структурных особенностей слоев эмульгатора на кинетику и механизм полимеризации. IV. Зависимость скорости самопроизвольной полимеризации хлоропрена от температуры 765

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян, А. А. Саркисян, А. В. Мушегян — К применению тиопиперидона в аналитической химии. III. Исследование реакции тиопиперидона с меркури- и меркуро-ионами 769

Органическая химия

А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян — Исследование в области ненасыщенных лактонов. VII. Получение солей 3-карбокси-4-метил-5,5-диалкил-Δ^3-бутенолидов и их разложение 777

Л. З. Казарян, Ц. Х. Варданян — Синтез диалкилацеталей β-N,N-диалкиламинобутиральдегидов 782

К. А Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Б. К. Пыжов — Синтез α,ω-ди(амино)полиорганосилоксанов 786

А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян — Производные арилалкиламинов. III. Синтез и фармакологические свойства N-(3,3-диарилпропил)-N-арил(дифенил)алкиламинов 791

Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Г. Г. Асатрян, А. Т. Бабаян — Синтез и превращения β,γ-непредельных аминов. X. Конденсация β,γ-непредельных аминов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия 798

Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, В. С. Асламазян, С. Г. Мацоян — Производные стирола. XXIII. Синтез и полимеризация 3-бром-4-алкилстиролов 802

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Э. С. Марашян — Исследования в области синтеза *n*-алкоксибензойных кислот. XXVIII. Некоторые аминоэфиры 2,4- и 2,6-диалкоксибензойных кислот 809

Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян — Производные стирола. XXII. Синтез и полимеризация амидов 2-винилбензойной кислоты 816

А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, И. Н. Николаева — Синтез производных бигуанида 822
А. А. Ароян, П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян — Синтез 2-(3′-хлор-4′-алкоксибензил)имидазолинов 828
А. Л. Мнджоян, А. С. Аджибекян — Производные барбитуровой кислоты. Некоторые 5-алкил-5-*п*-алкоксибензилбарбитуровые кислоты 834

Химическая технология

М. А. Энфиаджян, Л. Н. Назарян, А. Е. Акопян — Растворимость сложных виниловых эфиров в водных растворах поливинилового спирта 839

Краткие сообщения

Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян — Взаимодействие трибутилборана с некоторыми аминами 843

CONTENTS

General and Physical Chemistry

H. A. Vartapetian, H. H. Chaltikian, A. A. Martirossian — On the Pyridine Complex with Potassium Persulphate 755
N. M. Beilerian, A. G. Khachatrian, H. H. Chaltikian — On the Applicability of Potassium Persulphate—Ethanol Reaction to the Study of Kinetics and Mechanism of Persulphate Ion—Changeable Valency Cation Slow Reactions 759
A. A. Hovhannissian, L. G. Melkonian, R. V. Baghdassarian, L. A. Gritskova — Effect of Emulgator Layer Structural Particularities on Polymerization Kinetics and Mechanism. IV. Dependence of Chloroprene Self-Polymerization Rate on the Temperature 765

Inorganic and Analytical Chemistry

V. M. Tarayan, A. A. Sarkissian, A. V. Musheghian — Application of Thiopiperidone in Analytical Chemistry. III. Reaction of Thiopiperidone with Mercury- and Mercuro-ions 769

Organic Chemistry

A. A. Avetissian, G. Ye. Tatevossian, M. T. Danghian — Studies on Unsaturated Lactones. VII. Preparation of 3-Carboxy-4-methyl-5,5-dialkyl-Δ^3-butenolide Salts and Their Decomposition 777
Z. Kazarian, Ts. Kh. Vardanian — Synthesis of Dialkyl Acetals of β-N,N-Dialkylaminobutyraldehydes 782
K. A. Andrianov, V. V. Astakhin, M. H. Melikian, V. K. Pizhor — Synthesis of α,ω-di(Amino)polyorganosiloxanes 786
A. L. Mnjoyan, E. A. Markarian, R. S. Balayan, H. M. Avakian, A. S. Tsatinian — Derivatives of Arylalkylamines. III. Synthesis and Pharmacological Properties of N-(3,3-Diarylpropyl)-N-aryl(diphenyl)alkylamines . . . 791
G. T. Martirossian A. Ts. Kazarian, G. G. Assatrian, A. T. Babayan — Synthesis and Transformations of β,γ-Unsaturated Amines. X. Condensation of β,γ-Unsaturated Amines with Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Aluminium Chloride 798

G. M. Poghossian, L. M. Hakopian, V. S. Aslamazian, S. G. Matsoyan — Styrene Derivatives. XXIII. Syntesis and Polymerization of 3-Bromo-4-alkoxystyrenes 802

A. L. Mnjoyan, V. G. Afriklan, G. A. Khorenian, R. A. Alexanian, E. S. Marashlan — Studies on *p*-Alkoxybenzoic Acid Derivatives. XXVIII. Aminoesters of 2,4- and 2,6-Dialkoxybensoic Acids 809

G. M. Poghossian, T. G. Karapetian, S. G. Matsoyan — Styrene Derivatives. XXII. Synthesis and Polymerization of 2-Vinylbenzoic Acid Amides . . . 816

H. A. Haroyan, T. R. Hovsepian, I. N. Nikolaeva — Synthesis of Biguanide Derivatives 822

H. A. Haroyan, P. R. Hakopian, T. R. Hovsepian — Synthesis of 2-(3′-Chloro-4′-alkoxybenzyl)imidazolines 828

A. L. Mnjoyan, A. S. Hajibekian — Barbituric Acid Derivatives. Some 5-Alkyl-5-*p*-alkoxybenzylbarbituric Acids 834

Chemical Technology

M. A. Enflajian, L. N. Nazarian, H. E. Hakopian — Solubility of Vinyl Esters in Polyvinyl Alcohol Aqueous Solutions 839

Short Communications

G. B. Baghdassarian, K. S. Badalian, M. G. Infiklan — Interaction of Tributylboran with some Amines 843

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 01669 Изд. № 3586 Заказ 267 Тираж 935

Сдано в производство 17/VIII 1971 г. Подписано к печати 12/X 1971 г.
Формат бумаги 70 × 108¹/₁₆. Печ. л. 6. Бум. л. 3. Усл. печ. л. 7,28.
Уч. изд. л. 5,3.

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