

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆԴՈՒՄ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Դ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղեռայան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, **Հ. Հ. Զալրիկյան**, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանդխանյան (պատ. խմբագիր), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбазян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Аюбян, А. А. Аюбян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Варманян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантасян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), **О. А. Чалтыкян**

ԽՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱՆ ԵՐԵՎԱՆ-19, ԲԱՐԵԿԱՄՈՒԹՅԱՆ, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА
 В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ
 БЕНЗОИЛА С ДОБАВКАМИ ПИРИДИН—ТРИЭТАНОЛ-
 АМИН И ПИРИДИН—МЕТАНОЛ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, С. Л. МХИТАРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Р. В. ЕГОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1971

Изучено влияние пар пиридин—триэтаноламин и пиридин—метанол на кинетику полимеризации винилацетата в массе в присутствии перекиси бензоила при 50°. Установлено, что добавки триэтанолamina и метанола меняют механизм действия пиридина на кинетику полимеризации. Установлено, что порядок реакции по перекиси бензоила равен 0,5.

Рис. 5, лит. ссылок 7.

В работах [1,2] было показано, что как триэтаноламин, так и пиридин в отдельности оказывают своеобразное влияние на кинетику, инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в массе. Объясняя экспериментальные данные, полагали, что триэтаноламин (А) и пиридин (Ру) образуют комплексы как с перекисью бензоила (ПБ), так и с растущими радикалами. Однако поведение А и Ру было различно. Считалось, что комплекс (Ру-растущая цепь) малоактивен и почти не способен к росту. Для разъяснения было интересно взять вместе с пиридином либо А, либо метанол. Выбор этих веществ обосновывался тем, что в наших работах [3,5] было установлено ускоряющее действие Ру на реакцию ПБ+А. Таким образом, триэтаноламин мог бы контролировать влияние Ру. С другой стороны, спирты, в частности метанол, образуют комплексы с аминами [6,7]. В нашем случае метанол мог бы повлиять на комплексы (ПБ-Ру) и (Ру-растущая цепь) и изменить кинетику полимеризации.

Влияние пиридина на скорость полимеризации винилацетата при 50°, инициированной системой ПБ+А. Во всех опытах брались постоянные количества ПБ и А: $[ПБ]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ и $[А]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ м/л. На рис. 1 приведены кинетические кривые в координатах: процент конверсии мономера—время в присутствии различных количеств Ру. Полученные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению:

$$W_{\text{пол.}} = \frac{\text{const}}{a + b [\text{Py}]_0} \quad (1)$$

Определенный интерес для выяснения механизма действия добавок представляет порядок полимеризации по компоненту, способному генерировать активные первичные радикалы, т. е. по ПБ. В присутствии Ру в количестве 0,6 м/л при 50° порядок по ПБ, как следует из обработки кривых рис. 2, оказался 0,5. Этот результат указывает на обрыв цепей вследствие встреч двух макрорадикалов.

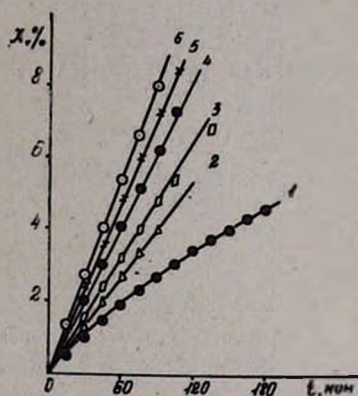


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в массе при 50°. Условия опытов: $[\text{ПБ}]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$, $[\text{A}]_0 = 3,10^{-2}$; $[\text{Py}]_0$ в м/л. 1—5,18; 2—3,22; 3—2,45; 4—1,24; 5—0,46 и 0,6; 6—0,18.

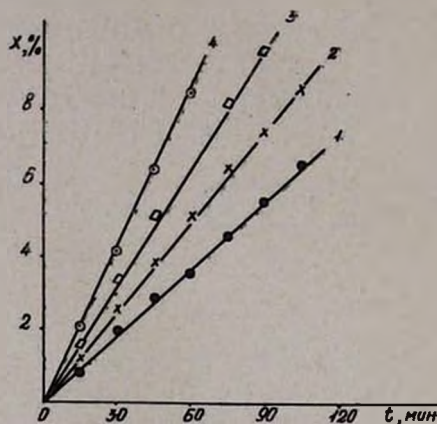


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ВА в массе при 50°. $[\text{A}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Py}]_0 = 0,6$ м/л и $[\text{ПБ}]_0$: 1— $2,2 \cdot 10^{-3}$; 2— $3,8 \cdot 10^{-3}$; 3— $7,6 \cdot 10^{-3}$; 4— $15,2 \cdot 10^{-3}$ м/л.

Опыты показали, что триэтаноламин мало влияет на среднюю степень полимеризации, а влияние Ру на $\bar{P}$ в отсутствии триэтанолamina сложно. Полученные данные не удовлетворяют уравнению Майо. Однако совместное действие Ру и А не только уменьшает $\bar{P}$, но дает возможность рассчитать константу передачи через Py^* (рис. 3) по уравнению:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_x}{k_p} \cdot \frac{[\text{Py}]_0}{M_0} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_{\text{Py}} \frac{[\text{Py}]_0}{[\text{M}]_0} \quad (2)$$

Из сопоставления данных работ [3,4] следует, что Ру должен был бы привести к увеличению скорости генерации первичных радикалов. Однако из кр. 6 рис. 1 следует, что по мере увеличения $[\text{Py}]_0$ не только уменьшается стационарная скорость полимеризации, но и нарушается стационарность. Это указывает на то, что Ру даже в присутствии триэтанолamina уменьшает скорость роста цепи.

* Изучалась только зависимость $\bar{P}$ от $[\text{Py}]_0$, так как А мало влияет на $\bar{P}$. Влияние $[\text{Py}]_0$ изучалось при постоянстве $[\text{A}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ м/л.

Влияние метанола на скорость полимеризации винилацетата в присутствии системы ПБ—пиридин. Как отмечалось выше, спирты, в том числе метанол, способны образовывать комплексы с аминами через водородную связь. Ясно, что это обстоятельство должно сказаться на поведении Ру, если действие последнего обусловлено образованием комплексов (Ру·ПБ) и (Ру·растущая цепь). Во всех опытах начальная концентрация $[ПБ]_0 = 3,6 \cdot 10^{-3}$, $[MeOH]_0 = 1,4$ м/л и $[Ру]_0$ варьировалась в интервале $0 + 1,16$ м/л.

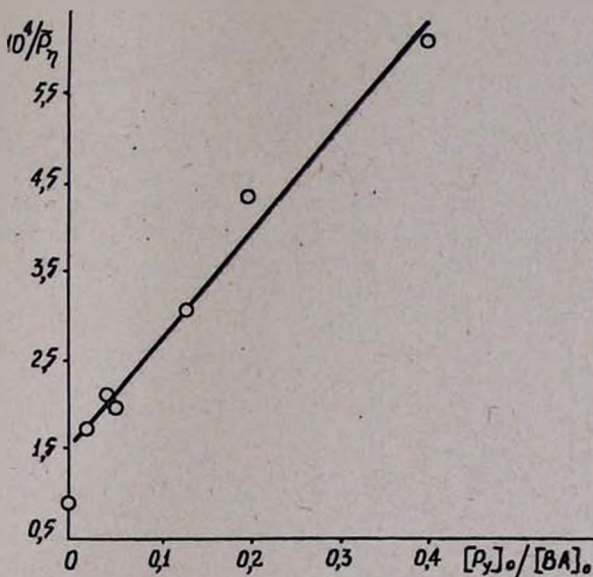


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации ВА от $[Ру]_0$ в координатах $1/[Ру]_0$ и $[Ру]_0/[ВА]_0$.

На рис. 4 показана зависимость скорости полимеризации от $[Ру]_0$. В отсутствие Ру метанол значительно увеличивает скорость полимеризации (почти в 1,5 раза; см. точки 1 и 2). Если в отсутствие метанола при $[Ру]_0 > 0,08$ м/л наблюдалось уменьшение скорости полимеризации [2], то из того же рисунка следует, что в присутствии метанола скорость полимеризации увеличивается по закону

$$W_{\text{пол.}} \sim \frac{[Ру]_0}{c + d [Ру]_0} \quad (\text{см. рис. 5}).$$

Только при $[Ру]_0 > [MeOH]_0$ наблюдается уменьшение скорости полимеризации. Отсюда можно заключить, что метанол устраняет замедляющее действие пиридина в том случае, если $[MeOH]_0/[Ру]_0 > 1$.

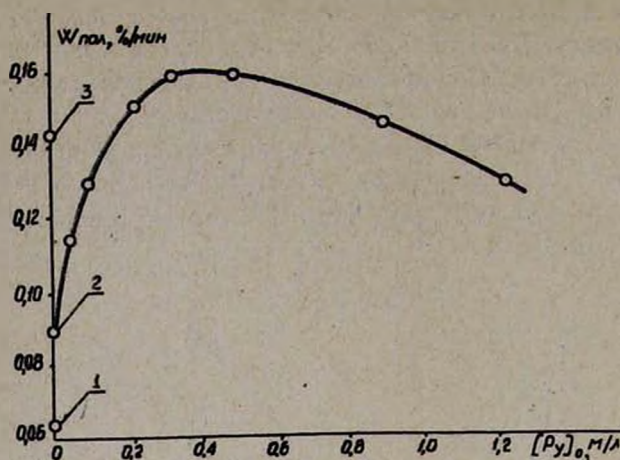


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ВА от $[Py]_0$ в присутствии $[MeOH]_0 = 0,375$ м/л и $[ПБ]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ м/л.
1 — $[Py]_0 = 0$, $[A]_0 = 0$ и $[MeOH]_0 = 0$; 2 — $[Py]_0 = 0$, $[A]_0 = 0$;
3 — $[Py]_0 = 0$, $[A]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ м/л.

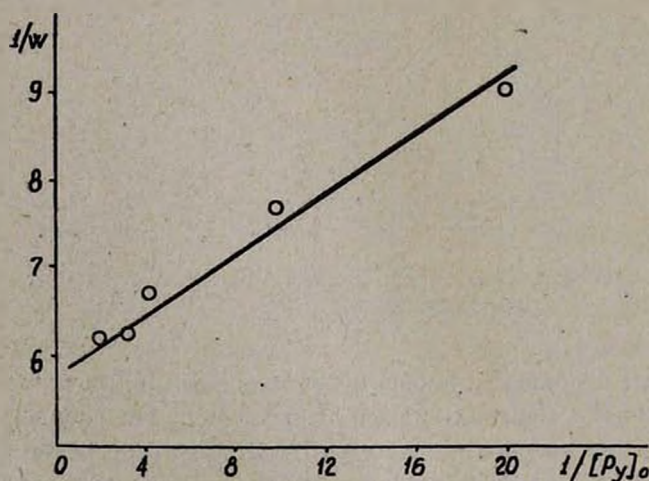


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от $[Py]_0$ в координатах $1/W - 1/[Py]_0$, при $[A]_0 = 0$.

ՊԻՐԻԴԻՆ—ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ եւ ՊԻՐԻԴԻՆ—ՄԵԹԱՆՈԼ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈԻԼԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՀԱՐՈՅՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԵԻՐԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 50° -ում զանգվածում բենզոիլի գերօքսիդով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման վրա պիրիդին-տրիէթանոլամին և պիրի-

դին-մեթանոլ զույգերի ազդեցությամբ, ծույց է տրված, որ տրիէթանոլամինի ներկայությամբ պիրիդինը հանդես է գալիս դանդաղեցնողի դերում, ըստ որում

$$W_{\text{tril}} = \frac{\text{const}}{a + b [\text{պիրիդին}]_0}$$

երբ վինիլացետատի պոլիմերացումը կատարվում է պիրիդին-մեթանոլ զույգի ներկայությամբ, ապա

$$W_{\text{tril}} = \frac{\text{const} [\text{պիրիդին}]_0}{c + d [\text{պիրիդին}]_0}$$

երբ $[\text{մեթանոլ}]/[\text{պիրիդին}] > 1$, Տրիէթանոլամինի ներկայությամբ պիրիդինի քանակի ավելացման հետ դիտվում է ստացվող պոլիվինիլացետատի միջին մոլեկուլային կշռի նվազում: Ստացված տվյալները բավարարում են Մեյոյի հավասարմանը: Ռեակցիայի կարգը ըստ բենզոլիի գերօքսիդի 0,5 է, որը ցուցանիշ է այն բանի, որ շղթաները հատվում են քառակուսային մեխանիզմով:

KINETICS OF VINYL ACETATE BULK POLYMERIZATION INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE IN THE PRESENCE OF PYRIDINE-TRIETHANOLAMINE AND PYRIDINE-METHANOL MIXTURES

H. H. CHALTIKIAN, S. L. MKHITARIAN, N. M. BEYLERIAN and R. V. YEGHOYAN

The kinetics of vinyl acetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide in the presence of pyridine—triethanolamine and pyridine—methanol mixtures at 50° has been studied.

It has been established that the presence of triethanolamine and methanol changes the mechanism of the action of pyridine on vinyl acetate bulk polymerization kinetics. In the presence of triethanolamine the degree of polymerization depends on pyridine concentration. The experimental data are well fitted by Mayo equation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. О. А. Чалтыкян, С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
4. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж. 19, 128 (1966).
5. Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, 13 (1967).
6. T. Ziegler-Huyskens, L. Lamberto, P. Huyskens, J. Chim. Phys., № 6, 521 (1962).
7. T. Tagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, № 4, 767 (1968).

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА НА КИНЕТИКУ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

Е. А. ПОЛАДЯН, О. М. НИАЗЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VI 1971

Изучено влияние обработки поверхности в пустых и заполненных насадкой реакторах на кинетику накопления фенола в реакции термического окисления бензола. Во всех случаях накопление фенола в начале происходит с ускорением. Однако в сосуде, обработанном борной кислотой, периоды индукции оказались больше, чем в сосуде, обработанном хлористым калием, несмотря на то, что вероятность гибели радикалов на стенках первого сосуда меньше, чем на стенках второго. Заполнение реактора насадкой в обоих случаях приводит к сокращению периода индукции. Изменение состояния поверхности и заполнение реактора насадкой изменяет также эффективную энергию активации, вычисленную по максимальной скорости накопления фенола. Показано, что наблюдаемые кинетические закономерности удовлетворяют уравнению скорости образования фенола.

$$W = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t})$$

Рис. 2, табл. 1 библиографические ссылки 5.

Известно, что процесс газовой фазы окисления бензола замедляется при заполнении реактора насадкой [1,2,3]. Наряду с этим установлено, что в сосудах с насадкой наблюдается сокращение или полное исчезновение периода индукции накопления промежуточного продукта реакции—фенола [4].

Исходя из этого факта, в данной работе изучалось влияние обработки поверхности реакционного пространства на кинетику накопления фенола в пустых и заполненных насадкой сосудах.

Поверхность реактора и насадки обрабатывалась насыщенными водными растворами борной кислоты и хлористого калия в предположении, что на поверхностях, промытых борной кислотой, радикалы должны погибать плохо, а при обработке хлористым калием хорошо.

Опыты проводились на струевой установке [2] при давлении 680 мм рт. ст. Реагирующая смесь состояла из бензола, кислорода и азота в соотношении 2:1:5. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд диаметром 2 см и длиной 8 см. Продукты реакции вместе с непрореагировавшими исходными веществами проходили через ловушки, по-

груженные в жидкий азот, и конденсировались в них. Фенол анализировался фотоколориметрически [5].

Стабильные воспроизводимые данные в свежееобработанном сосуде получались не сразу, а после проведения реакции в данном сосуде в течение многих дней.

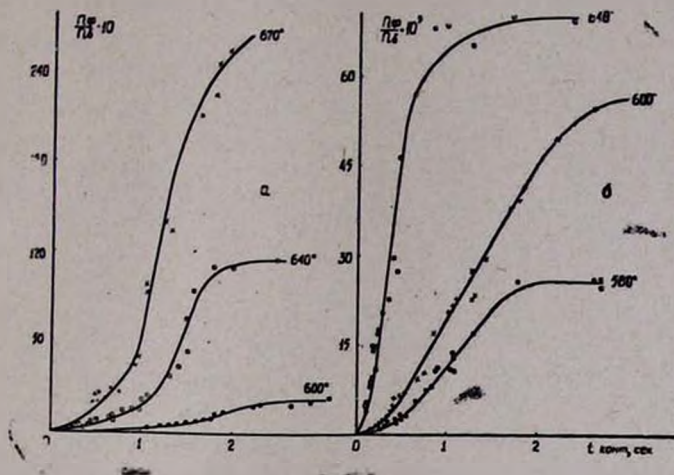


Рис. 1. а — Кинетика накопления фенола в сосуде, обработанном борной кислотой, при 600, 640, 670°; б — кинетика накопления фенола в сосуде, заполненном кварцевой насадкой, обработанном борной кислотой, при 580, 600, 640°.

$\frac{P_i}{P_0}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

На рис. 1 и 2 приводятся данные, полученные при различных температурах в сосудах, обработанных борной кислотой и хлористым калием. Как видим, во всех случаях накопление фенола в начале происходит с ускорением. Однако в сосуде, обработанном борной кислотой, периоды индукции оказались больше, чем в сосуде, обработанном хлористым калием, несмотря на то, что вероятность гибели радикалов на стенках первого сосуда казалось бы должна быть меньше, чем на стенках второго. Заполнение реактора насадкой (кусочками кварца $s/v = 11,8 \text{ см}^{-1}$), в обоих случаях приводит к сокращению периода индукции.

Таким образом, из полученных данных следует, что поверхность реакционного сосуда оказывает своеобразное действие на кинетику накопления фенола. В этой связи следует обратить внимание и на то, что в заполненном, обработанном борной кислотой сосуде, образование фенола наблюдается при более низких температурах (начиная с 580°), чем в пустом сосуде.

В таблице приводятся определенные по данным рис. 1 и 2 значения максимальных скоростей, а также вычисленные по этим скоростям эффективные энергии активации. Как следует из этих данных, максимальная скорость накопления наибольшая в пустом, обработанном бор-

ной кислотой в сосуде при 670°. Заполнение реактора в обоих случаях приводит к снижению максимальной скорости и максимальной концентрации фенола.

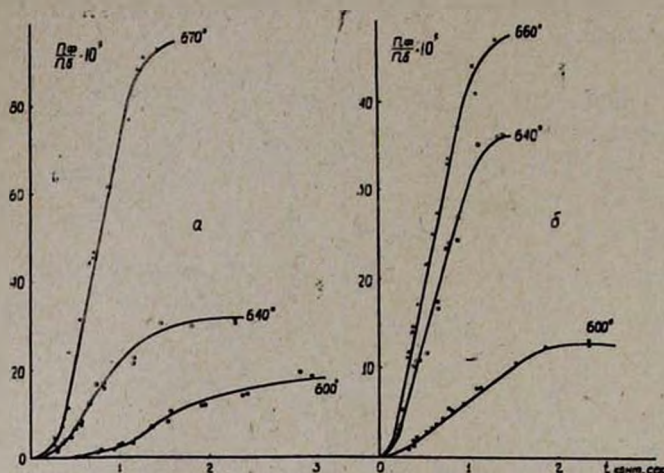


Рис. 2. а — Кинетика накопления фенола в сосуде, обработанном хлористым калием, при 600, 640, 670°; б — кинетика накопления фенола в сосуде, заполненном кварцевой насадкой и обработанном хлористым калием при 600, 640, 660°;

$\frac{P_{\phi}}{P_b}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

Наибольшая энергия активации наблюдается в сосуде, промытом борной кислотой. Она намного уменьшается при обработке поверхности хлористым калием. Интересно, что заполнение реактора в случае обработки поверхности борной кислотой приводит к существенному уменьшению энергии активации.

Таблица

Тип реактора	$t, ^\circ\text{C}$	$W_{\max} \cdot 10^3$ усл. ед.	$E_{\max}$ ккал/моль
Пустой, обработанный борной кислотой. Свободный объем $V=22$ мл	600	18	71
	640	150	
	670	333	
Заполненный, обработанный борной кислотой. Свободный объем $V=14$ мл	580	21	51 ± 4
	600	27	
	640	117	
Пустой, обработанный KCl. Свободный объем $V=24$ мл	600	16	50 ± 4
	640	29	
	670	92	
Заполненный, обработанный KCl. Свободный объем $V=15$ мл	600	7,5	55 ± 1
	640	35	
	660	44	

Наряду с этими фактами следует обратить внимание еще на то, что после периода индукции накопление значительного количества фенола происходит с постоянной скоростью. Особенно отчетливо это видно при высоких температурах.

Для объяснения кинетики накопления фенола в реакции термического окисления бензола в работе [4] было сделано предположение о том, что накопление фенола происходит до начала заметного протекания общего вырожденно-разветвленного превращения бензола и что он образуется в результате цепной разветвленной реакции, в которой разветвления цепей происходят медленнее обрыва. Исходя из этого предположения, периоды индукции рассмотрены как времена установления цепей. Скорость образования фенола при этом описывается уравнением

$$W_{\phi} = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-t/\tau}),$$

где φ пропорционально разности величин вероятностей обрыва (g) и разветвления цепей (f); W_0 —скорость зарождения радикалов. Согласно этому уравнению после некоторого времени t (времени установления цепи) скорость образования должна быть постоянной. Полученные в данной работе данные также могут быть описаны приведенным уравнением.

Действительно, обработка поверхности борной кислотой приводит к уменьшению вероятности гибели радикалов « g », а следовательно и к увеличению времени установления стационарной (максимальной) скорости. С увеличением же « g » (сосуды, обработанные хлористым калием) время достижения максимальной скорости сокращается. Заполнение сосуда насадкой при обеих обработках приводит к сокращению времени установления стационарного режима, т. к. « g » пропорциональна s/v (где s —поверхность, а v —объем реакционного сосуда) и уменьшению максимальной скорости. В соответствии с уравнением энергия активации максимальной скорости будет зависеть от энергий активации зарождения, гибели и разветвления цепей. На основании полученных результатов можно предположить, что обработка поверхности влияет, по-видимому, не только на энергию активации гибели, но и зарождение активных центров. Заполнение реактора насадкой увеличивает вклад гетерогенного зарождения и поэтому обработка поверхности различными веществами приводит к разным результатам.

ՌԵՍԿՈՆ ԱՆՈՒՄԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖԵՆՈՒԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԲԵՆԶՈՒԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՕԳՄԻԴԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎԱՆՈՒՄ

Լ. Ա. ՓՈԼԱԴԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իհակցիոն անոթի մակերեսը մշակվել է բորաթթվի և կալիումի քլորիդի հաֆեցած լուծույթներով և ուսումնասիրվել է դրա ազդեցությունը ֆենոլի կուտակման կինետիկայի վրա: Փորձերը կատարվել են դատարկ և քվարցի

կտորեն բրով լցված անոթներում, 580—670°-ում: Բոլոր դեպքերում ֆենոլի կուտակումն ընթանում է արագացմամբ: Նկատվել է, որ բորաթթվով մշակված անոթում ինդուկցիոն տիրույթներն ավելի մեծ են, քան կալիումի քլորիդով մշակված անոթում, չնայած նրան, որ կարելի էր սպասել հակառակը, քանի որ առաջին անոթում ռադիկալների վախճանի հավանականությունն ավելի փոքր է, քան երկրորդում: Ռեակտորի լցնելը բոլոր դեպքերում հանգեցնում է ինդուկցիոն տիրույթի կրճատման և առավելագույն արագության նվազման:

Մակերեսի մեծացումը և մշակումը փոխում են էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, որը հաշվվել է ըստ ֆենոլի մոտակման առավելագույն արագություն:

Ցույց է տրված, որ դիտված կինետիկական օրինաչափությունները բավարար չափով բացատրվում են

$$W = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t})$$

հավասարումով:

THE INFLUENCE OF THE REACTOR SURFACE ON THE PHENOL ACCUMULATION KINETICS IN THE REACTION OF THERMIC OXIDATION OF BENZENE

E. A. POLADIAN, O. M. NIAZIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of surface treatment in empty and full of nozzle reactors on the kinetics of phenol accumulation in the reaction of thermic oxidation of benzene has been studied. In all the cases accumulation of phenol proceeds with acceleration. In the vessel treated by boric acid the induction period appears to be greater, than in the vessel treated by KCl, in spite of the fact, that probability of radical termination on the walls of the first vessel is less, then on the walls of the second one.

When the reactor is equipped by a nozzle in both cases the induction period is reduced. The change of the surface state and the filling of the reactor through the nozzle changes also the effective activation energy, calculated by the maximum rate of phenol accumulation.

It has been shown, that the observed kinetics satisfy the rate equation of phenol formation

$$W = \frac{W_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t})$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. M. Newitt, J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A153, 448 (1936).
2. И. И. Ноффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, ЖФХ 28, 1386 (1954).
3. J. Drillat, P. Zaffitt, C. r., 252, 408 (1961). 24, 559 (1971).
4. А. А. Манташян, О. М. Ниязян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 559 (1971).
5. И. И. Ноффе, Е. В. Соколова, ЖПХ, 18, 273 (1945).

УДК 541.127+542.943+547.435

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛОМ И ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Р. М. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и **О. А. ЧАЛТЫКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VI 1971

Изучено влияние мицелл мерзольата натрия на кинетику окисления диэтиламиноэтанола и этилдиэтанолamina персульфатом калия в бескислородной среде.

Скорость расхода персульфата при окислении указанных аминоспиртов в присутствии мицелл в интервале температур $15 \div 35^\circ$ описывается уравнением:

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k(P-x)^{3/2}(A-2x)$$

Увеличение числа спиртовых групп в молекуле амина приводит к уменьшению эффективной энергии активации. Высказано предположение о взаимодействии водорода окси- групп аминоспиртов с отрицательно заряженной поверхностью мицелл.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылки 8.

Ранее нами [1,2] было изучено влияние анионоактивного эмульгатора—мерзольата натрия (МТ)—на кинетику окисления триэтанолamina (ТЭА) и триэтиламина (Et_3N) персульфатом калия в водных растворах.

Было показано, что мицеллы мерзольата натрия не влияют на закон скорости упомянутых реакций. Однако, наличие мицелл оказывает значительное влияние на эффективную энергию активации и соответствующие предэкспоненты (см. табл.).

Уменьшение энергии активации реакции $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{ТЭА}$ и увеличение ее значения в случае реакции $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Et}_3\text{N}$ в присутствии мицелл объяснялось тем, что в молекуле ТЭА три спиртовые группы способны к образованию Н-связи с отрицательно заряженной поверхностью мицелл МТ. Молекулы же Et_3N лишены возможности образования Н-связи из-за отсутствия в них ОН-групп.

Предполагалось, что Н-связи усиливают адсорбцию аминоспирта на поверхности мицелл [1,3] и приводят молекулу ТЭА в кинетически активную форму. Для проверки сделанного предположения в данной работе изучено влияние мицелл МТ на кинетику окисления персульфатом диэтиламиноэтанола и этилдиэтанолamina. Кинетика указанных реакций в отсутствии мицелл подробно изучена ранее [4—6].

Экспериментальная часть

Методы очистки исходных реагентов и определения скоростей окисления аминсоединений по расходу персульфата подробно описаны [1,2,4,6]. Исследования проводились в атмосфере гелия особой чистоты (о. ч.), с содержанием кислорода около $1 \cdot 10^{-3} \%$.

Концентрационная зависимость скорости расхода персульфата (P) в присутствии диэтиламиноэтанола в 2% -ном водном растворе мерзольата натрия* изучалась в интервале $(1 \div 4) \cdot 10^{-3}$ м/л для $[P]_0$ при постоянстве $[A]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ м/л и $[MT]_0 = 2$ вес. % при 30° . Для выявления зависимости скорости реакции от $[A]_0$, последняя изменялась в интервале $(2 \div 6) \cdot 10^{-3}$ м/л при постоянстве $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ м/л. Оказалось, что закон скорости реакции выражается уравнением

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k(P-x)^{1/2}(A-2x) \quad (1)$$

В отсутствие мицелл подобное же влияние на вид уравнения оказывают и LiOH в атмосфере гелия, и кислород в отсутствие щелочи [4,5].

Температурная зависимость скорости реакции изучалась в интервале $25 \div 40^\circ$, при $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ м/л и $[MT] = 2\%$. Данные в координатах $(P-x)^{-1/2}$ — время приведены на рис. 1.

Эффективная константа скорости удовлетворяет уравнению Аррениуса:

$$k_{(C_2H_5)_3N(C_2H_5OH)} = 8,7 \cdot 10^{13} \exp(-17000/RT) \text{ M}^{-1/2} \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

В отсутствие мицелл эффективная энергия активации указанной реакции $15,9$ ккал/моль.

Аналогичным образом изучено влияние начальных концентраций персульфата и этилдиэтанолamina, а также температуры на скорость расхода персульфата в присутствии мицелл. При условии $[A]_0 \gg [P]_0$ ** экспериментальные данные удовлетворяют уравнению: $(P-x)^{-1/2} - P^{-1/2} = \cos nt \cdot t$ (рис. 2), что является интегралом уравнения:

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k(A)^n (P-x)^{3/2} \quad (3)$$

Порядок по персульфату проверялся также методом Казрагиса [7].

Изменением начальной концентрации этилдиэтанолamina в интервале $0,05 \div 0,2$ м/л установлено, что реакция первого порядка по

* Концентрация мерзольата натрия меньше ККМ не влияет на кинетику реакций персульфат—трет-аминоспирты.

** Во всех опытах концентрация персульфата не превышала $5 \cdot 10^{-3}$ м/л, так как в работе [3] нами установлено, что при $[P]_0 < 5 \cdot 10^{-3}$ м/л поверхность мицелл не насыщена персульфатом.

данному аминспирту. Следовательно, скорость реакции $S_2O_8^{2-} + (C_2H_5)_2N(C_2H_4OH)_2$ в инертной атмосфере также описывается уравнением (1).

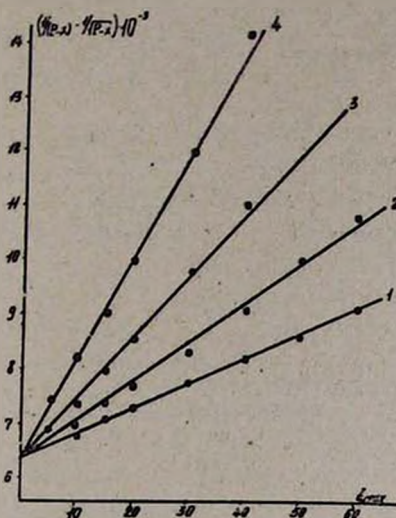


Рис. 1. Температурная зависимость скорости реакции диэтилэтанолamina с персульфатом в присутствии эмульгатора. Условия опыта: $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[MT]_0 = 2\%$. Температура (°C): 1 — 25; 2 — 30; 3 — 35; 4 — 40.

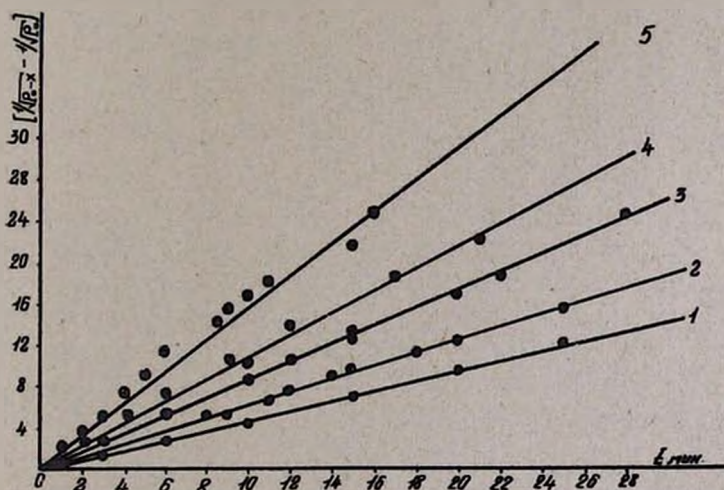


Рис. 2. Температурная зависимость скорости реакции этилдиэтанолamina с персульфатом в присутствии эмульгатора. Условия опытов: $[P]_0 = 0,005$ м/л, $[A]_0 = 0,1$ м/л, $[MT]_0 = 2\%$. Температура (°C): 1 — 15; 2 — 20; 3 — 25; 4 — 30; 5 — 35.

Рассчитанные на основании данных рис. 2 эффективные константы скорости реакции удовлетворяют уравнению Аррениуса, причем:

$$k_{(C_2H_5)_3N(C_2H_5OH)_2} = 1,95 \cdot 10^9 \exp(-11000/RT) \text{ М}^{-3/2} \text{ мин}^{-1}. \quad (4)$$

В работе [6] показано, что для этой реакции эффективная энергия активации в отсутствии мицелл равна 11,5 ккал/моль и, что

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k \frac{(P-x)^2(A-2x)^2}{k_1 + k_2(A-2x)}. \quad (5)$$

Сравнение (5) с (1) показывает, что мицеллы в этом случае действуют на состояние этилдиэтанолamina.

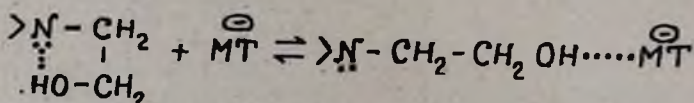
Данные по влиянию мицелл МТ на скорость распада персульфата в присутствии различных третичных аминосоединений обобщены в таблице.

Таблица

Сводка некоторых кинетических параметров реакций в отсутствии и присутствии мицелл МТ (2%) в бескислородной среде

Аминосоединение	Порядок реакции по $S_2O_8^{2-}$ (n) и по R_3N (m)			$E_{\text{эф.}}$, ккал/моль		Литература
	порядок	в отсутствии МТ	в присутствии МТ	в отсутствии МТ	в присутствии МТ	
$C_2H_5N(C_2H_5)_2$	n m	1 2	1 2	15,2	17,6	[2]
$HOCH_2N(C_2H_5)_2$	n m	2 2	3/2 1	15,9	17,0	[5] и данная работа
$C_2H_5N(C_2H_4OH)_2$	n m	2 меняется от 3 до 1	3/2 1	11,5	11,0	[7] и данная работа
$HOCH_2N(C_2H_4OH)_2$	n m	1 1	1 1	15,1	7,8	[1] и [8]

Уменьшение эффективной энергии активации суммарного процесса с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина говорит о том, что взаимодействие мицелл с молекулами аминоспиртов осуществляется через Н-связи между водородами групп ОН и отрицательно заряженными поверхностями мицелл. По-видимому, образование такой Н-связи освобождает азот аминосоединений от мешающего влияния водорода (или водородов) окси-группы (или окси-групп)



(Картина не меняется, если аминоспирты находятся в виде димеров или ассоциатов вследствие межмолекулярных взаимодействий).

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՐՋՈՒՅԱՏԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈԼԻ, ԷԹԻԼԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ
ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՎՐԱ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ և **Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿԻԱՆ**

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է թթվածնազուրկ պայմաններում դիէթիլամինաէթանոլի և էթիլդիէթանոլամինի ու պերսուլֆատի միջև ընթացող ռեակցիայի վրա անիոնաակտիվ էմուլգատորի, նատրիումի մերզոլյատի միցելների ազդեցությունը ռեակցիայի տարբեր եղանակներով կոնցենտրացիաների և շերտառարկայի ներքին պայմաններում: Պարզված է, որ մերզոլյատի միցելների ներկայությամբ լուծվում է պերսուլֆատի հիշյալ ամինամիացությունների օքսիդացման մեխանիզմը:

Ներկա և նախկին աշխատանքների հիման վրա եզրակացվում է, որ ամինապիրտը պերսուլֆատի նկատմամբ դառնում է ռեակցիոնունակ, շնորհիվ ամինապիրտի սպիրտային ՕՆ-փ և էմուլգատորի բացասական լիցք կրող միցելների մակերեսի միջև ջրածնական կապի առաջացման: Այս եզրակացությունը հետևում է այն փաստից, որ ամինի մոլեկուլում սպիրտային խմբերի թվը մեծացման հետ զոմարային ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան նվազում է, միևնույն ժամանակ նվազում է ռեակցիայի կարգը ըստ ամինամիացության:

THE INFLUENCE OF DETERGENT MICELLES ON THE KINETICS
OF THE REACTIONS OF POTASSIUM PERSULPHATE WITH
DIETHYLAMINOETHANOL AND ETHYLDIETHANOLAMINE
IN AQUEOUS MEDIA

R. M. HAKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and **H. H. CHALTIKIAN**

The influence of sodium mersolate micelles on the kinetics of diethylaminoethanol and ethyldiethanolamine (A) oxidation by potassium persulphate (P) in the absence of oxygen has been studied. In the 15—35° temperature range the rate of persulphate expenditure is given by the following equation

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k(P-x)^{3/2}(A-2x)$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалгыкян, ДАН Арм. ССР, 50, 149 (1970).
2. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалгыкян, Арм. хим. ж., 24, 370 (1971).

3. Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 50, 217 (1970).
4. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 225 (1968).
5. Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 46, № 5, 244 (1968).
6. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).
7. А. П. Казрагис, ЖФХ, 40, 1220 (1966).
8. А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 39, 35 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СКЕЛЕТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ
ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ni—Al—Ag, ДЛЯ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Р. Н. СТУПИЧЕНКО. Э. Г. МИСЮК и О. К. ДАВТЯН

Поступило 19 IV 1971

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 2.

Методика. Тройная система Ni—Al—Ag с содержанием от 5 до 50% Ag готовилась по методу, описанному в [1]. Время термообработки при 1000° варьировалось от 1 до 5 часов. После обработки образцы дробились, растирались в ступке и фракционировались. Изучение процесса выщелачивания проводилось газометрическим способом. Навеска сплава (100 мг) фракции 40—70 мк помещалась в стеклянную колбу емкостью

250 мл. Через воронку вливалось 150 мл 35%-ного раствора NaOH (марки х. ч.). Взвесь катализатора в процессе выщелачивания перемешивалась магнитной мешалкой. Реакционная колба термостатировалась. Выщелачивание сплавов проводилось при 70°. Через холодильник, охлаждаемый проточной водой, и газоотводную трубку выделявшийся водород собирался в измерительной бюретке, объем его приводился к нормальным условиям. Выщелачивание электродов, как будет показано ниже, проводилось иначе.

Для исследования пористой структуры использовались кислородные электроды. Последние были изготовлены металлокерамическим способом. Активная масса содержала одну часть сплава Ni—Al—Ag с частицами 40—70 мк и 1,5 части карбонильного укрупненного никеля (фракция 40—70 мк). После тщательного перемешивания она припрессовывалась к предварительно спеченному запорному слою из карбонильного никеля. Давление прессования—1,5 м/см², температура спекания 1000°, время 1 час. Изготовленные таким способом электроды выщелачивались в 35%-ном NaOH сначала на водяной бане, а затем в автоклаве при 180—200°. Контроль за ходом выщелачивания осуществлялся по манометру, фиксировавшему давление выделявшегося в ходе выщелачивания водорода. После выщелачивания и отмыва от щелочи электрод разрезался на части (удобные для помещения в дилатометр), отделялся запорный слой, активная масса промывалась спиртом и сушилась. Изучение структуры катализатора проводилось методом ртутной порометрии на поромере Дубинина по известной методике [2].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 показаны кинетические кривые выделения водорода в процессе выщелачивания образцов различного состава, подвергавшихся термообработке в течение 3 часов при 70°. Как видим, основное количество алюминия, способного к выщелачиванию при данной температуре, удаляется в первые 10 минут, а далее процесс совсем прекращается. Исключение составляют сплавы с содержанием 5 и 15% Ag. Для них на кинетических кривых обнаруживается второй участок с меньшим наклоном, более длительный по времени. Наличие двух участков на кривых указывает на присутствие в сплаве фаз, различных по своей структуре. В табл. 1 приводится количество водорода, которое должно выделяться при выщелачивании сплавов с различным содержанием серебра (расчитанное на грамм сплава), а также соответствующие им экспериментальные значения и вычисленная на их основе степень выщелачивания алюминия.

Эти данные указывают на то что не существует прямой пропорциональной зависимости между повышением содержания серебра в катализаторе и уменьшением доли выщелоченного алюминия. Наибольшая доля приходится на сплав, содержащий 15% Ag. Скорости выщелачивания для этих сплавов, вычисленные на начальном линейном участке

кривых, графически представлены на рис. 2. Они, в зависимости от содержания серебра в сплаве, проходят через максимум. Для сплава с содержанием 15% Ag скорость выщелачивания наибольшая и равняется 22,5 мл/г, наименьшая скорость выщелачивания у сплава, содержащего 50% Ag.

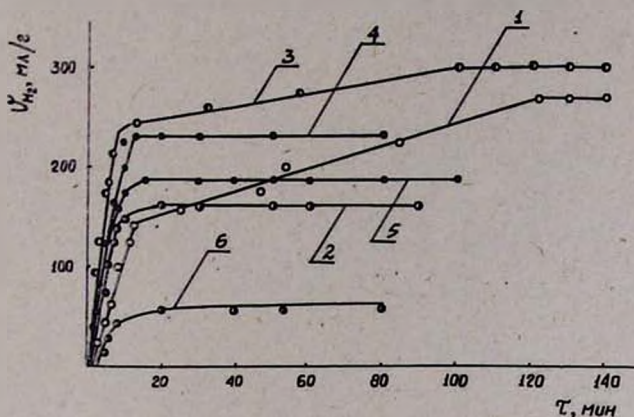


Рис. 1. Кинетика выщелачивания при 70° образцов Ni—Al—Ag, содержащих различное количество серебра (в %): 1—5; 2—10; 3—15; 4—20; 5—30; 6—50.

Таблица 1

Зависимость теоретически рассчитанного (v_0) и определенного экспериментально (v) объемов водорода (в мл) и степени выщелачивания алюминия ($\frac{v}{v_0} \cdot 100$) от содержания серебра в сплавах

Вес. % Ag в сплаве	v_0	v	$\frac{v}{v_0} \cdot 100, \%$
5	605	270,0	44,62
10	590	162,5	27,30
15	562	300,0	53,3
20	551	237,0	43,0
30	515	188,0	36,5
50	415	55,0	13,2

Порометрические исследования электродов, изготовленных на основе сплавов с разным содержанием серебра, обработанных при 1000° в течение 1, 3 и 5 часов, позволили проследить за структурными изменениями катализатора в зависимости от содержания серебра, оценить величину общей поверхности и установить корреляцию между величиной общей поверхности и степенью выщелачивания алюминия. На рис. 3 приводятся дифференциальные кривые распределения поверхности пор по

радиусам для образцов различного состава при термообработке сплава в течение 1, 3 и 5 часов. Для сравнения пунктирной линией изображена аналогичная кривая для образца скелетного никелевого катализатора (без серебра). Как видим, эта кривая отлична по внешнему виду от всех остальных. Она имеет только один максимум, лежащий в области мелких пор (0,5 мк). При введении серебра в сплав наблюдаются уже два максимума—один, узкий и высокий, лежит в области мелких пор (до

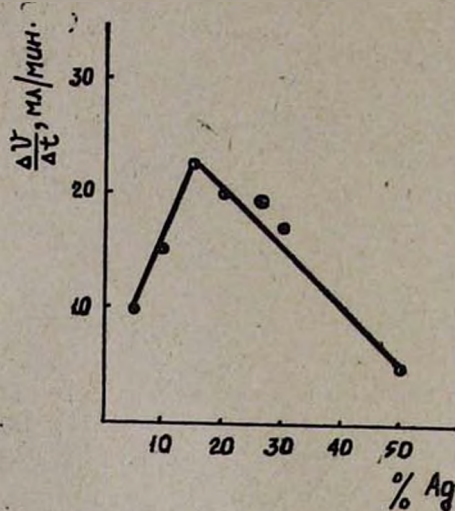


Рис. 2. Зависимость скорости выщелачивания образцов Ni—Al—Ag от содержания в них серебра.

0,5 мк), другой—в области более крупных пор (1,5 мк). По-видимому, первый максимум обусловлен порами скелетного катализатора, второй—порами, образованными частицами порошкообразного серебра, находящимися на частичках сплава Ni—Al. Для образцов с 0 и 5% Ag первый максимум приходится на поры радиусом в 0,5 мк, а далее, с увеличением содержания серебра, он сдвигается в область более мелких пор. Величина этого максимума при одночасовой обработке сплава уменьшается по мере повышения доли серебра. Увеличение времени термообработки сплава до 3 часов вызывает изменения в пористой структуре образцов (рис. 3б). В данном случае картина коренным образом меняется. С увеличением содержания серебра в сплаве поверхность, обусловленная порами скелетного типа, не уменьшается, а проходит через максимум, соответствующий 15% Ag; величина же поверхности под вторым максимумом значительно уменьшается; при этом возрастает доля поверхности в области узких пор. Это обусловлено, по-видимому, тем, что увеличение времени обработки системы Ni—Al—Ag до 3 часов приводит к большему проникновению серебра в частицы сплава Ni—Al. Дальнейшее же увеличение длительности обработки (до 5 часов) способствует настолько большому насыщению поверхностного слоя частиц сплава Ni—Al серебром,

что блокирует ее и препятствует выщелачиванию алюминия. Это обуславливает почти полное исчезновение второго максимума для всех образцов и резкое снижение величины максимума в области пор скелетного типа. Порометрические измерения опказывают, что в зависимости от времени термообработки меняется также величина общей удельной поверхности катализаторов. В табл. 2 приводятся величины такой поверхности, рассчитанные на основе дифференциальных кривых распределения поверхности пор по радиусам в пределах от 0 до 2 мк.

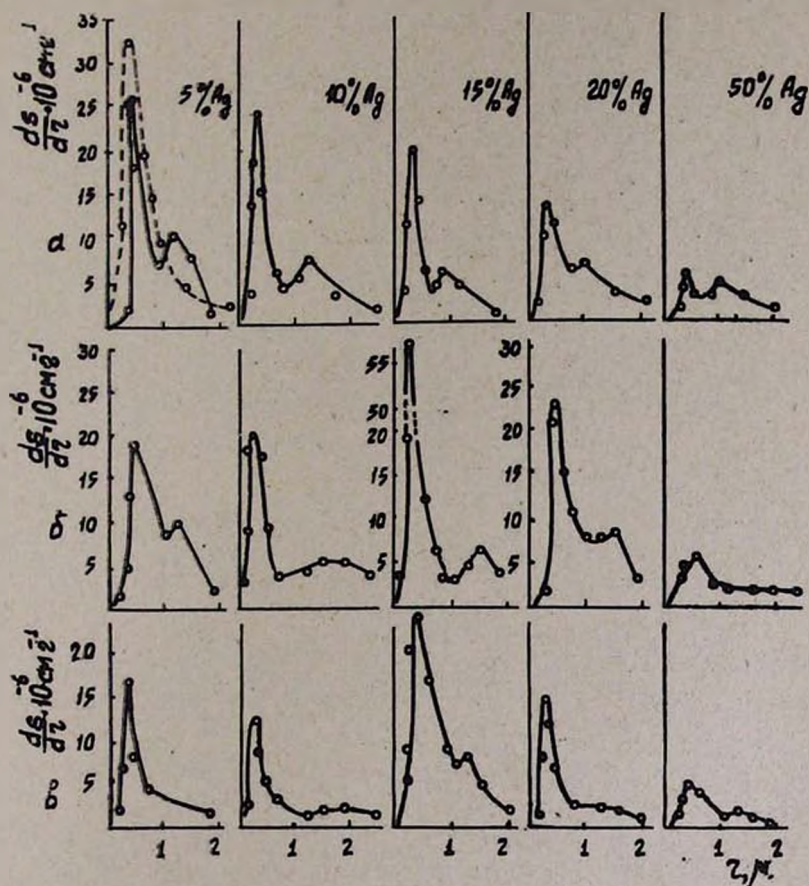


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам в выщелоченных электродных массах при различном содержании серебра в системе Ni—Al—Ag и времени ее термообработки: а — 1, б — 3, в — 5 часов.

Как следует из табл. 2, наибольшей величиной поверхности обладает катализатор, полученный из тройной системы Ni—Al—Ag, содержащей 15% Ag и термообработанной в течение 3 часов при 1000°.

Полученные экспериментальные данные позволяют сравнить степень выщелачивания алюминия с величиной поверхности катализатора. На рис. 4 представлены кривые зависимости доли удаленного алюминия (α)

ти поверхности (б) от содержания серебра в сплаве. Полученные зависимости показывают, что имеет место определенная корреляция между этими величинами.

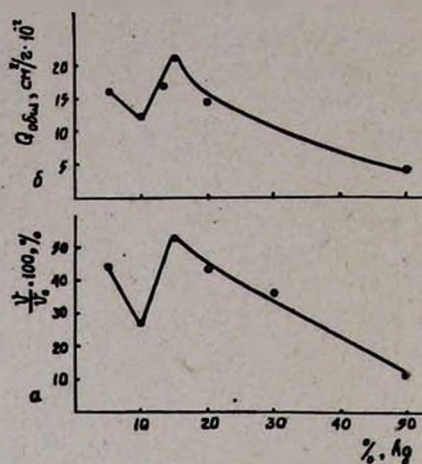


Рис. 4. Влияние содержания серебра в системе Ni—Al—Ag при 3-часовой обработке ее при 1000° на: а — долю выщелоченного алюминия; б — величину поверхности в области пор 0—2 мк.

Таблица 2

Зависимость величины поверхности скелетных катализаторов (в $\text{см}^2/\text{г}$) в интервале радиусов пор 0—2 мк от содержания серебра в сплавах и времени термообработки их при 1000°

Вес. % Ag в сплаве	Время термообработки, часы		
	1	3	5
5	1685	1590	705
10	1349	1230	635
15	955	2130	1760
20	950	1480	800
50	440	456	398

Как будет показано в последующих сообщениях, результаты изучения пористой структуры скелетных катализаторов и степени выщелачивания Ni—Al—Ag вполне соответствуют данным исследования каталитической активности рассматриваемых скелетных катализаторов в процессе разложения перекиси водорода и электрохимического восстановления кислорода.

Ni—Al—Ag եռափուխքային ջրածնի վերականգնման կառուցվածքի և հիմնական մասնակցության շեղումների

II. *Ni—Al—Ag* սիստեմի շեղումների մասին և կառուցվածքի
կառուցվածքների ծանոթացման համակարգի

Բ. Ն. ՍՏՈՒՊԻՇԵՆԿՈ, Է. Գ. ՄԻՍՅՈՒԿ և Ն. Կ. ԴԱՎԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սնդիկային ծակոտիաչափական մեթոդով հետազոտված է *Ni—Al—Ag* եռակի սիստեմների հիման վրա պատրաստված էլեկտրոդների ծակոտկեն կառուցվածքը և հիմնական մասնակցությունը, կախված արծաթի պարունակությունից և 1000° -ում շեղումաշակման ժամանակամիջոցից:

Հաստատված է, որ մեկ ժամ շեղումաշակման ենթարկված միահալույթների մակերեսը համաչափ փոքրանում է՝ արծաթի պարունակության մեծանալուն զուգընթաց, փակ 3—5 ժամյա շեղումաշակման ենթարկվածներին (15% արծաթի պարունակությամբ) անցնում են մաքսիմումով:

Ծակոտկեն կառուցվածքն ամփոփանորեն պայմանավորված է *Ni—Al—Ag* սիստեմում *Al*-ի հիմնական մասնակցությամբ, Հաստատված է, որ մակերեսի մեծությունը և նշված սիստեմներում հիմնական մասնակցության միջև գոյություն ունի կորելյացիա:

STABLE SKELETON CATALYSTS FOR THE ELECTROREDUCTION OF OXYGEN PREPARED ON THE BASIS OF *Ni—Al—Ag* TERTIARY SYSTEM

II. THE DEGREE OF BASIC EXTRACTION OF *Ni—Al—Ag* SYSTEM AND
THE POROUS STRUCTURE OF SKELETON CATALYSTS

R. N. STUPICHENKO, E. G. MISYUK and O. K. DAVTIAN

The porous structure of electrodes prepared on the bases of *Ni—Al—Ag* systems has been studied by mercury porometric method. The dependence of basic extraction degree of the electrodes upon the *Ag* contents and the period of termic treatment at 1000° has been studied.

It has been established that there is a correlation between the surface area and the degree of basic extraction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Կ. Դավթյան, Բ. Ն. Ստուպիչենկո, *Արմ. քիմ. ժ.*, 25, (1972).
2. Մ. Մ. Դյուբինին, *ЖФХ*, 32, 1404 (1958).

КОНСТАНТЫ АССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ АМИНОКЕТОНОВ С ФЕНОЛОМ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Л. В. ХАЖАКЯН, Н. Л. ЛУКЬЯНЕНКО, Р. К. АЛИЕВ и Г. А. ГЕВОРКЯН

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

Поступило 25 VIII 1971

Методом ИК спектроскопии изучены константы ассоциации (K) некоторых биологически активных аминокетонров с фенолом. Полученные данные сравнены с более утoляющими свойствами изучаемых соединений. Установлено, что с увеличением алкокси- радикала в пара положении к кетонной группе растет значение «K». Такое взаимодействие имеет место также при изменении алкокси- радикала у второго бензольного ядра, соединенного с кетонной группой без сопряжения.

Табл. 1, библи. ссылки 1.

С целью изучения способности к ассоциациям с электродонорными группами некоторых биологически активных препаратов нами исследованы константы ассоциации ряда алкоксифениламинокетонров с фенолом. Фенол взят в качестве протонодонора по следующим соображениям. В процессе работы необходимо было исключить самоассоциации в растворе с помощью разбавления; фенол же, по сравнению с другими спиртами, в виде мономера появляется при более высоких концентрациях, что уменьшает относительную ошибку опытов. Кроме того, группа OH входит в состав многих рецепторов биосистем.

Константы ассоциации рассчитаны по формуле

$$K = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{1}{B}$$

В нашем случае A_0 —интенсивность поглощения 0,005 М раствора фенола в CCl_4 с толщиной слоя 10,15 мм в области 3695 см^{-1} , A —интенсивность поглощения 0,005 мол. фенола + 0,05 мол. вещества в CCl_4 с той же толщиной кюветы в области 3605 см^{-1} .

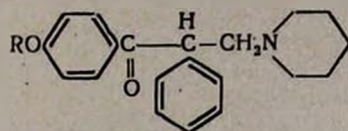
Эта приближенная формула расчета имеет то преимущество, что здесь нет необходимости измерять интенсивность пика ассоциированного фенола.

Системы, которые мы изучаем, образуют несколько видов ассоциаций (возможны ассоциации с >N— , C=O , C—O—C бензольным ядром). Эта формула учитывает количество фенола, ушедшего на образование всех ассоциаций.

Известно, что кетоны образуют с фенолом более прочные ассоциации, чем эфирный кислород или ароматическое ядро, поэтому и константы приписаны в основном $C=O$ и третичному азоту. Отдельно измерена константа ассоциации N-метилпирролидина с фенолом для выяснения доли третичного азота в общем количестве ассоциированного фенола. Если константа ассоциации «К» измеряемой молекулы близка к «К» N-метилпирролидина, то предполагается, что фенол расходуется, в основном, на образование комплекса с третичным азотом, а кетонная группа по каким-либо причинам не участвует в межмолекулярных взаимодействиях.

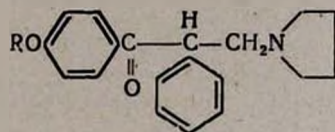
Результаты измерений приведены в таблице.

Исследованы четыре группы соединений. В первой группе с общей формулой (в-ва № 1—5) биологическая активность растет от соедине-



ния с $R=CH_3$, достигает максимума при $R=C_4H_9$ и при C_6H_{11} снова падает. Это точно совпадает с константами ассоциации изучаемых веществ с фенолом.

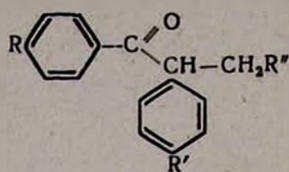
Во второй группе (№ 6—10)



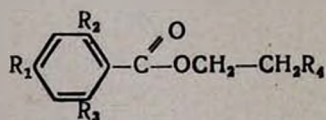
самую большую константу ассоциации имеет вещество с бутокси-радикалом, анестезирующее действие которого также самое большое. Такое же явление наблюдается и у α -алкоксифенил- β -пирролидинопропиофенонов, причем соединению с бутокси-радикалом соответствует самая большая биологическая активность этой группы.

Если считать правильным, что для изучаемых нами систем анестезирующая способность является функцией от константы ассоциаций, то при введении новых радикалов, образующих пространственные затруднения, надо было ожидать уменьшения значения «К» и биологической активности. Для этой цели была изучена IV группа соединений (№ 15—17), которые вместо кетонной имеют сложноэфирную группу. Из табличных данных видно, что в ряду веществ 15 и 16 с увеличением радикалов в *о*-положении к эфирной группе уменьшается значение «К». Если даже в *п*-положении к эфирной группе находится алкокси-радикал (№ 17), то значение «К» вместо того, чтобы увеличиться (как это было для 1—14, получается заниженным. Таким образом, значение пространственных эффектов здесь очевидно.

Таблица

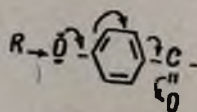


№ соединения	R	R'	R''	.K*	Биологическая активность
1	CH ₃ O	H	N(CH ₂) ₅	20,0	60,0
2	C ₂ H ₅ O	H	N(CH ₂) ₅	21,3	60,0
3	C ₃ H ₇ O	H	N(CH ₂) ₅	23,2	—
4	C ₄ H ₉ O	H	N(CH ₂) ₅	24,6	150,0
5	C ₅ H ₁₁ O	H	N(CH ₂) ₅	19,0	70,0
6	H	H	N(CH ₂) ₄	20,0	—
7	CH ₃ O	H	N(CH ₂) ₄	30,0	90,0
8	C ₂ H ₅ O	H	N(CH ₂) ₄	40,0	150,0
9	C ₄ H ₉ O	H	N(CH ₂) ₄	42,4	150,0
10	C ₅ H ₁₁ O	H	N(CH ₂) ₄	37,6	75,0
11	H	CH ₃ O	N(CH ₂) ₄	18,2	2,6
12	H	C ₂ H ₅ O	N(CH ₂) ₄	19,4	3,2
13	H	C ₄ H ₉ O	N(CH ₂) ₄	31,1	9,8
14	H	C ₅ H ₁₁ O	N(CH ₂) ₄	24,0	2,2



№ соединения	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	.K*	Биологическая активность
15	H	OCH ₃	OCH ₃	N(CH ₂) ₄	21,8	—
16	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	N(CH ₂) ₄	17,1	—
17	C ₂ H ₅ O	H	OC ₂ H ₅	N(CH ₂) ₄	19,4	—
18	C ₂ H ₅ O	H	OC ₂ H ₅	N(CH ₂) ₅	20,6	—

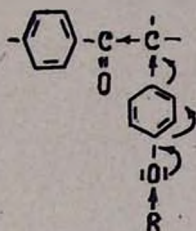
Для веществ 1—3 электронное смещение происходит по следующей схеме:



Положительный индуктивный эффект группы CH₃ направляет электроны через эфирный кислород к бензольному кольцу и по сопряженной системе к карбонилу. Смещение электронной плотности к фенильному

ядру в алкоксифенильной группе настолько большое, что обычно такое состояние считается сенсibiliзирoванным.

Для веществ 10—14 наблюдается такое же соответствие между увеличением констант ассоциации и биологической активностью, с одной стороны, и увеличением алкокси-радикала—с другой, только в этом случае электронная плотность от бензольного ядра передается карбонилу не через сопряженную систему, как в предыдущем случае, а путем индуктивного эффекта.

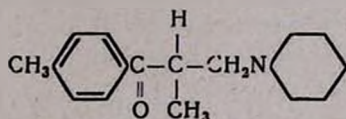


Ясно, что такая передача электронов менее эффективна, чем в веществах 1—9, поэтому и соответствующие соединения (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и т. д.) в первом случае имеют большую константу ассоциации, чем соединения III группы.

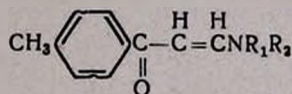
Как видно из таблицы, увеличение «K» и биологической активности растет в ряду $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7 < \text{C}_4\text{H}_9 < \text{C}_5\text{H}_{11}$.

Это значит, что с увеличением алкокси-группы растет и индуктивный эффект, но начиная с амилокси-радикала пространственные затруднения становятся помехой для образования ассоциатов.

Биологически активные аминокетоны со строением, близким к веществам, исследованным нами, известны давно. Так, мидокалм

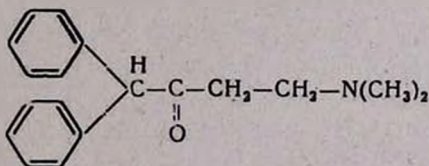


блокирует полисинаптические спинномозговые рефлексы. Аминокетоны типа



охарактеризованы как вещества, обладающие спазмолитической активностью.

Соединение



—активный анестезирующий препарат. Можно привести очень много примеров аминокетонов с разным расположением радикалов, являющихся биологически активными веществами с большим спектром действия.

Таким образом, если место радикала у аминокетонов определяет характер действия препарата, то надо предполагать, что сила действия болеутоляющих свойств изучаемых нами соединений зависит от электронной плотности карбонильной группы, что в свою очередь зависит от радикалов, снабжающих эту группу избытком электронов.

Измерения констант ассоциаций проводились на спектрофотометре UR-10 с самодельными термостатированными кюветами.

Получение и очистка веществ описаны в [1]. Для веществ 1—9 мерой биологической активности принята минимальная доза препарата, полностью онемеляющая смертельный прозеритиновый бронхоспазм, для 10—14—разница между ответом и проверкой в секундах при концентрации 20 мг/л.

Биологические измерения проводились в лаборатории анальгетиков и спазмолитиков под руководством С. Н. Асратяна, за что мы и благодарны ему.

ՅԵՆՈՒ ԶԵՏ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱՍՈՑԻԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Վ. ԿԱԺԱԿՅԱՆ, Ն. Լ. ԼՈՒԿՅԱՆԵՆԿՈ, Ռ. Կ. ԱԼԻԵՎ Ե Չ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինֆրակարմիր սպեկտրային անալիզի միջոցով չափված է կենսաբանորեն ակտիվ մի շարք ալկոքսիֆենիլամինակետոնների և ֆենոլի միջև ասոցիացիայի հաստատումը, որը համեմատված է ուսումնասիրվող նյութերի ցավազրկիչ հատկությունների հետ:

Ցույց է տրված, որ կախված ալկոքսի ռադիկալից, փոխվում է ասոցիացիայի հաստատումը, որը ռադիկալի մեծացման հետ աճում է և ամենամեծ արժեքի է հասնում բուտոքսի ռադիկալի դեպքում, որից հետո ռադիկալի մեծացումը նվազեցնում է «K»-ի արժեքը: Այդ բացատրվում է նրանով, որ ռադիկալի աճման հետ աճում է նաև կետոնային թթվածնի բացասական լիցքը: Երբ ռադիկալն այնքան մեծ է, որ տարածական գործոնները խանգարում են ասոցիատիվների առաջացմանը, «K»-ն զգալիորեն նվազում է: Տարածական գործոնների ազդեցությունը երևում է նաև ընտրովի նյութերի «K»-ի արժեքից: Այդ նյութերի կետոնային թթվածինը շրջապատված է ալկոքսի խմբերով, որոնք խանգարում են մոլեկուլների միմյանց մոտենալուն, որի պատճառով էլ այդ նյութերի «K»-ի արժեքն ավելի ցածր է ստացվում:

Պարզված է, որ ուսումնասիրվող նյութերի ցավազրկիչ հատկությունները փոխվում են «K»-ի արժեքին համընթաց, ռադիկալի աճման հետ միասին ուժեղանում է նաև նյութի կենսաբանական ակտիվությունը: Ամենաուժեղ ցավազրկիչ հատկություն ունի բուտոքսի ռադիկալ պարունակող նյութը, ռադիկալի հետագա մեծացման հետևանքով նվազում են ցավազրկիչ հատկությունները:

Այն նյութերը, որոնց տարածական գործոնները խանգարում են ասոցիատիվների առաջացմանը և «K»-ն փոքր է ստացվում, ցավազրկիչ հատկություններ ընդհանրապես չունեն:

Ենթադրվում է, որ ցավազրկիչ հատկությունների ուժը կախված է կեն-տոնային թթվածնի բացասական լիցքի մեծությունից:

ASSOCIATION CONSTANTS OF SOME AMINOKETONES WITH PHENOL AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

L. V. KHAZHAKIAN, N. L. LUKYANENKO, R. K. ALIEV and
G. A. GEVORKIAN

Association constants (K) of some biologically active aminoketones with phenol have been studied by IR spectroscopy method. The results are compared with analgesic properties of these aminoketones. It has been established that the value of K increases with the increasing of the alkoxy radical in para position to ketonic group. The same relation is found when the alkoxy radical is in the second benzene nucleus, which is not conjugated with keton group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Геворгян, М. З. Пахлеванян, С. Н. Асратян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 32 (1971); там же, 24, 333 (1971);

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+541.123.3+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ
 $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°

Г. Г. БАБАЯН и Г. М. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 I 1971

Изучена растворимость в системах $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° и установлено, что в данных системах кристаллизуются следующие твердые фазы: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердые растворы, образованные между кристаллогидратами фосфата и тетрабората натрия, а также фосфата и перхлората натрия.

Составы твердых фаз подтверждены термографическими, кристаллооптическими и рентгенографическими исследованиями.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами были исследованы системы, содержащие силикаты, фосфаты, бораты натрия [1—3]. В данной работе проведено исследование диаграмм растворимости систем: $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$, являющихся частью четверных систем $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

В качестве исходных продуктов были использованы фосфат натрия марки «ч. д. а.», тетраборат натрия марки «х. ч.» и перхлорат натрия марки «ч». Равновесие устанавливалось в течение 5—7 дней. Некоторые контрольные растворы для проверки оставлялись в термостате в течение 15 дней.

После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и проводился анализ осадка и фильтрата.

Фосфат-ион определялся в виде PO_4^{3-} — осажждением в кислой среде молибдатом аммония, борат-ион в виде $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — объемным методом, а ClO_4^- — весовым методом. Состав твердой фазы устанавливался методом остатков Шрейнемакерса.

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ при 20° имеет три ветви кристаллизации (табл. 1, рис. 1): 1 — двенадцативодного фосфата натрия, ограниченного содержанием Na_3PO_4 10,95—25,8 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0—3,6 вес. %; 2 — твердых растворов с Na_3PO_4 5,34—10,2 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2,92—3,77 вес. %; 3 — десятиводного тетрабората натрия, с содержанием Na_3PO_4 0—5,09 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 3,9—5,0 вес. %.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ при 20°

Состав фильтрата, вес. %		Состав осадка, вес. %		Влаж- ность, %	Твердая фаза
Na_3PO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_3PO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		
2,46	4,80	0,80	50,00	49,20	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3,10	4,30	1,30	48,00	50,70	.
3,09	4,49	1,20	45,60	53,20	.
4,27	4,50	1,40	46,80	51,80	.
5,09	3,90	1,55	48,80	49,60	твердые растворы
5,34	3,77	8,43	42,30	49,30	.
5,83	3,57	11,20	31,80	57,00	.
6,28	3,37	12,40	30,67	57,00	.
7,39	3,40	17,10	30,65	52,30	.
7,82	3,39	17,20	21,58	61,30	.
8,18	3,21	18,43	19,40	62,30	.
8,81	3,30	27,50	20,05	52,50	.
9,34	3,15	26,60	18,40	55,00	.
10,00	3,17	26,30	15,30	58,40	.
11,75	3,24	30,20	14,07	56,00	.
10,95	2,92	33,60	1,68	64,80	.
11,68	2,60	33,30	1,34	63,40	.
15,20	2,30	28,30	0,96	71,00	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
16,75	2,70	32,60	0,82	67,00	.
16,80	1,84	33,75	0,41	66,00	.

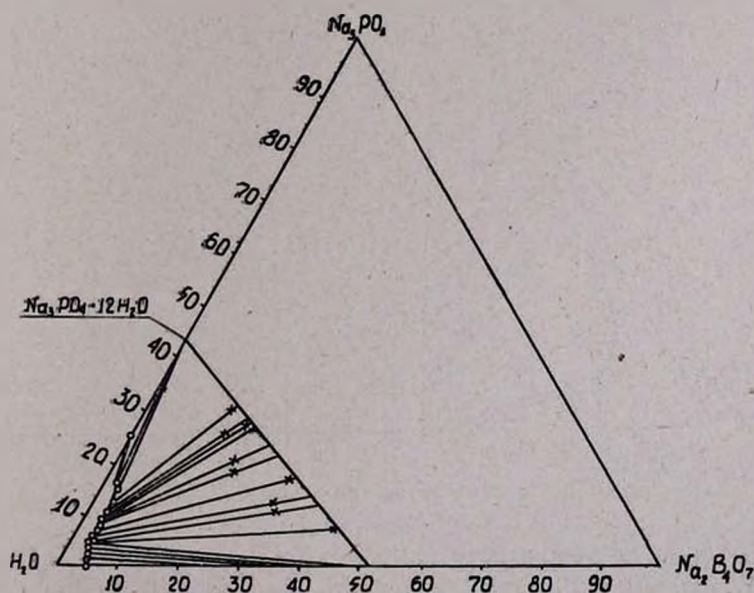
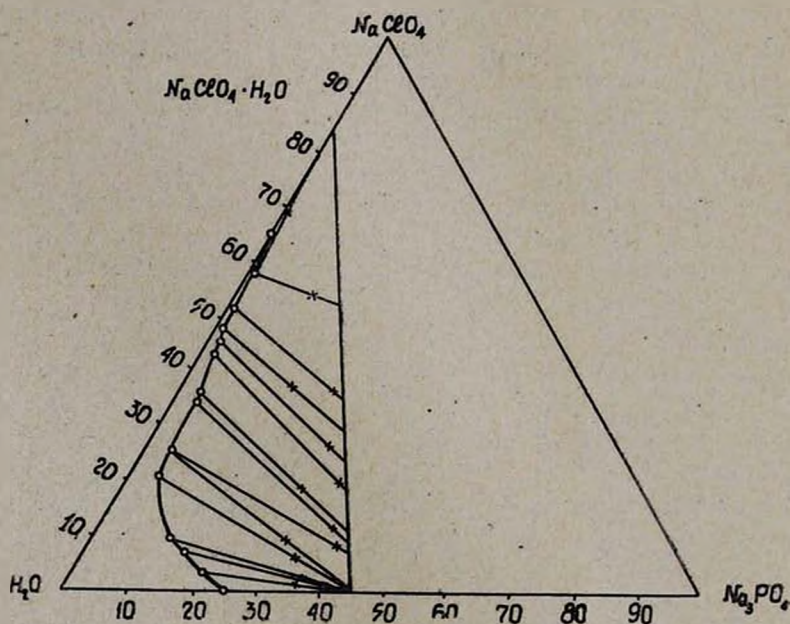


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ при 20°.

Таблица 2

Данные по растворимости в системе Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O при 20°

Состав фильтрата, вес. %		Состав осадка, вес. %		Влаж- ность, %	Твердая фаза
NaClO_4	Na_3PO_4	NaClO_4	Na_3PO_4		
58,40	0,39	68,00	0,10	31,90	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
52,80	0,40	32,50	27,70	39,80	твёрдые растворы
47,70	0,47	31,60	20,80	47,60	—
41,60	2,14	22,50	32,07	45,43	—
41,35	1,80	14,50	35,60	49,90	—
35,87	2,54	10,00	35,82	54,28	—
34,70	2,90	8,50	38,40	53,10	—
26,00	3,20	6,80	33,26	60,00	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
21,80	4,80	21,50	21,10	57,40	—
9,80	12,46	2,40	36,10	61,50	—
4,48	18,42	1,90	41,85	56,35	—
8,20	14,46	1,82	40,40	57,80	—
1,60	23,90	1,50	42,10	54,40	—

Рис. 2. Диаграмма растворимости системы Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O при 20° .

Изотерма растворимости системы Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O при 20° (табл. 2, рис. 2) имеет три ветви кристаллизации: 1 — Двенадцативодного фосфата натрия с содержанием Na_3PO_4 3,2—25,8 и NaClO_4 0—

—26,04 вес. %; 2 — твердых растворов с Na_3PO_4 0,39—4,8 и NaClO_4 34,7—52,8 вес. %; 3 — одноводного перхлората натрия с Na_3PO_4 до 0,39 и NaClO_4 68,4—66 вес. %.

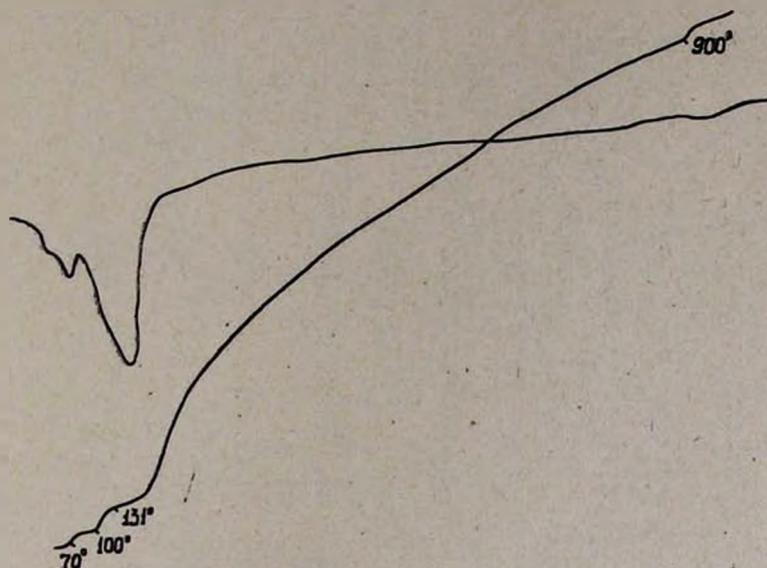


Рис. 3. Термограмма осадка из области твердого раствора, образованного между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Проведены термографические и рентгенографические исследования твердых фаз. Полученные данные хорошо совпадают с литературными сведениями в части фосфатов, боратов и перхлоратов натрия. Термограммы твердых растворов отличаются от термограмм исходных компонентов. Термограмма осадка из области твердого раствора между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) содержит четыре эндотермических эффекта при 70, 100, 131 и 900°. Первый отвечает плавлению кристаллогидрата, второй и третий — обезвоживанию, четвертый — плавлению безводного продукта.

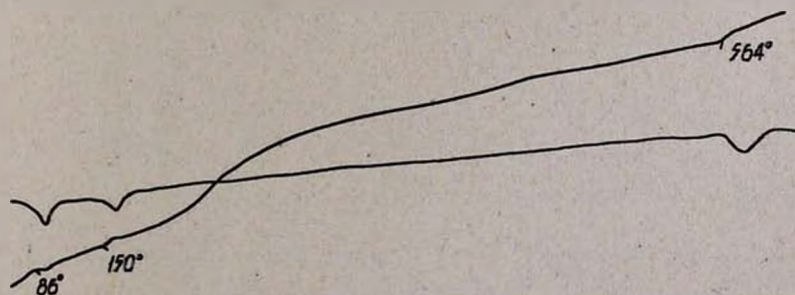


Рис. 4. Термограмма осадка из области твердого раствора, образованного между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Термограмма осадка из области твердого раствора, образованного между одноводным перхлоратом натрия и двенадцативодным тринатрий-

фосфатом (рис. 4), содержит три эндоэффекта при 86, 150 и 564°, отвечающих плавлению, обезвоживанию твердого раствора и плавлению безводного твердого раствора.

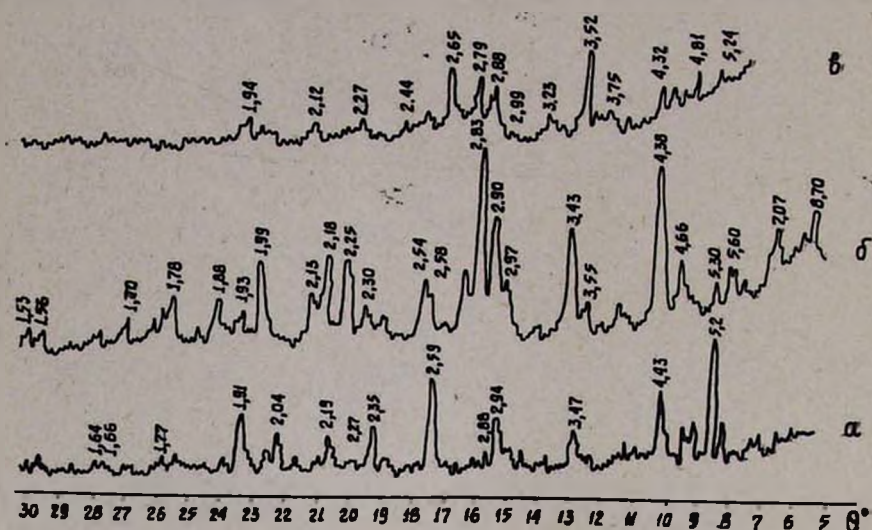


Рис. 5. Дифрактограммы осадков из полей кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора.

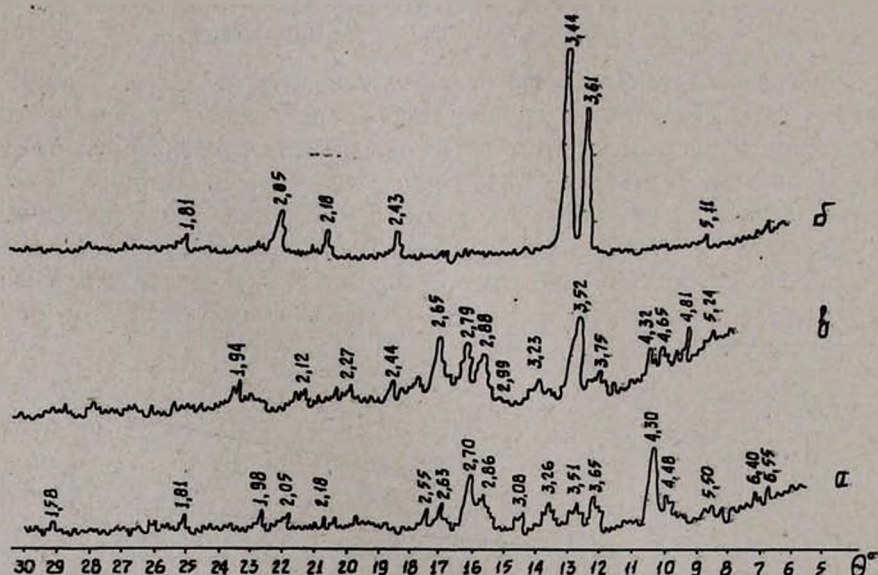


Рис. 6. Дифрактограммы осадков из полей кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора.

Сравнение дифрактограмм осадков из полей кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, 6) с дифрактограммами полученных твердых растворов выявляет близость дифрактограмм твердых растворов (рис. 5а, 6а) с двенадцативодным три-

натрийфосфатом (рис. 5в, 6в) это безусловно говорит о том, что полученные твердые растворы основаны на $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Были определены показатели преломления осадков из области кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,459$, $N_p = 1,456$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,470$, $N_p = 1,467$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,435$, а также твердых растворов между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $N_p = 1,457$ и $N_g = 1,460$ и твердого раствора между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, показатель преломления которого равен $N_p = 1,463$ и $N_g = 1,474$.

20°C-ՈՒՄ Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O և Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԼՈՒՄԵՐԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Հ. Մ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O և Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O համակարգերի լուծելիությունը 20°-ում: Պարզված է, որ սկզբի համակարգերում բյուրեղանում են $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ երեք պինդ ֆազերը և նատրիումի ֆոսֆատի և քառաքլորատի բյուրեղահիդրատների ինչպես նաև նատրիումի ֆոսֆատի և պերքլորատի միջև գոյացած պինդ լուծույթները:

Պինդ ֆազերի բաղադրությունները հաստատված են թերմոգրաֆիկական բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենադրաֆիկական հետազոտություններով:

SOLUBILITY DIAGRAMS OF Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O AND Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O SYSTEMS AT 20°

H. G. BABAYAN and H. M. DARBINIAN

The solubility of Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O and Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O systems has been studied at 20°. It has been shown that solid phases of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and solid solutions are formed.

The composition of solid phases has been confirmed by thermographic, crystallooptic methods and by X-ray analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 22, 581 (1969).
2. Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 22, 986 (1970).
3. Г. М. Дарбинян, Технично-экономические вопросы развития промышленного производства, Арм. Респ. Совет НТО, Ереван, 1970, стр. 152.

ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ РТУТИ(II) КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ ИЗ СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЫ

С. П. ЛЕБЕДЕВА, В. М. ТАРАЯН и Е. Н. ОВСЕПЯН

Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 14 I 1972

Изучена экстракция хлормеркуриата и броммеркуриата кристаллического фиолетового* из сернокислой среды. Эффективными экстрагентами оказались: бензол (хлормеркуриат КФ) и изообъемная смесь бутилацетат-диизопропиловый эфир (броммеркуриат КФ). Максимум светопоглощения наблюдается в области 605 и 590 нм, соответственно. Кажущиеся коэффициенты молярного погашения бензольного экстракта $\epsilon_{605} = 7,2 \cdot 10^4$, а бутилацетат-диизопропилового $\epsilon_{590} = 9,0 \cdot 10^4$. Подчиняемость основному закону фотометрии: 0,19—6,5 мкг Hg/мл (хлормеркуриат КФ) и 0,19—5,6 мкг Hg/мл (броммеркуриат КФ). Отношение компонентов в обоих экстрагируемых ионных ассоциатах равно 1:1. Изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 1.

Ранее было показано, что основной краситель трифенилметанового ряда КФ может быть применен в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути(II) в солянокислой и бромистоводородной средах [1]. Последнее обстоятельство не позволяло исследовать влияние концентрации галогенидного иона на избирательность экстракции хлормеркуриата или броммеркуриата КФ из соответствующей водной фазы.

В настоящем исследовании рассмотрено взаимодействие хлоридного и бромидного анидокомплексов ртути(II) с КФ в сернокислой среде и особенности извлечения образующихся ионных ассоциатов в органическую фазу.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор ртути(II) готовили разбавлением запасного раствора, титр которого устанавливали титриметрически по гарантийному препарату хлорида натрия с индикатором—дифенилкарбазидом, а также потенциометрически. Во избежание гидролиза полученный раствор подкисляли серной кислотой.

* Далее будет обозначаться КФ.

В ходе исследования были использованы водные растворы хлорида натрия, бромида калия и КФ. Кислотность водной фазы регулировали добавлением разбавленной серной кислоты. Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом (ламповый потенциометр ЛПУ-01). Значения оптических плотностей экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ—4А. В качестве экстрагентов были исследованы многочисленные органические растворители и их бинарные смеси. Для извлечения хлормеркуриата КФ был избран бензол, а для соответствующего бромидного соединения—бинарная смесь бутилацетат—диизопропиловый эфир в отношении 1:1.

Экстракция хлормеркуриата КФ. Водную фазу, содержащую все компоненты (кроме красителя), выдерживали 2 минуты, затем добавляли раствор красителя, бензол и извлекали образовавшееся трехкомпонентное соединение дважды (встряхиванием в течение 2—3 минут) 5 мл экстрагента. По окончании процесса извлечения два объединенных экстракта оставляли на 20 минут, после чего фотометрировали. Оптическая плотность экстрактов устойчива в течение последующих 24 часов. Для спектра поглощения экстракта трехкомпонентного соединения характерен максимум при 605 нм (рис. 1).

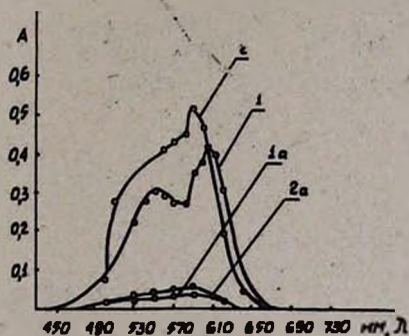


Рис. 1. Светопоглощение экстрактов: 1 — хлормеркуриата КФ (рН 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (рН 1,2). Среда сернокислая. 1а, 2а — «холостые». Снято относительно растворителя, 0,56 мкг Hg/мл, $b=1$ см.

Оптическая плотность достигает своего максимального и постоянного значения при рН 1,5—2,5. Дальнейшие измерения проводили при рН 1,8, соблюдая следующий порядок добавления реагентов: раствор ртути (II), кислота, раствор хлорида натрия, краситель, экстрагент (рис. 2).

Рекомендуемая концентрация хлорида натрия и реагента-красителя $6 \cdot 10^{-2}$ и $2,6 \cdot 10^{-2}$ М, соответственно.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 0,19—6,5 мкг Hg/мл. Среднее значение коэффициента молярного поглощения экстракта хлормеркуриата КФ $\epsilon_{605}=605=7,2 \cdot 10^4$.

Отношение компонентов в извлекаемом в органическую фазу соединении установлено методами изомольных серий, прямой линии Асмуса и

сдвига равновесия. При этом был получен однозначный результат: катион красителя взаимодействует с хлормеркуриат-анионом в отношении 1:1 (рис. 3, 4 и 5), т. е. в образовании ионного ассоциата принимают участие однопротонированный катион красителя и $[\text{HgCl}_2]^-$ -анион.

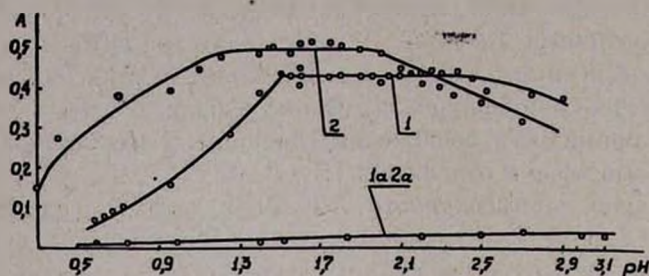


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы: 1—хлормеркуриат КФ; 2—броммеркуриат КФ. Снято относительно растворителя, 1а, 2а — „холостые“. 0,56 мкг Hg/мл, $b=1$ см.

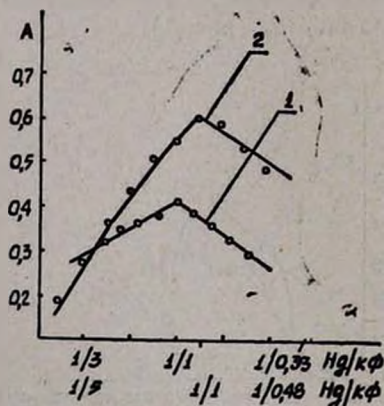


Рис. 3. Определение отношения компонентов в соединениях: 1 — хлормеркуриата КФ (рН 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (рН 1,2) методом изомольных серий. 1 — $0,3724 \cdot 10^{-4}$; 2 — $0,2793 \cdot 10^{-4}$ М, $b=1$ см.

Экстракция броммеркуриата КФ. Порядок добавления реагентов аналогичен вышеуказанному. К водной фазе, содержащей все компоненты, кроме красителя, по истечении 2 минут добавляли краситель и образующийся ионный ассоциат извлекали однократной экстракцией. При этом водную фазу объемом в 10 мл в течение 1,5 минут встряхивали с равным объемом изобъемной смеси бутилацетат-диизопропиловый эфир. Оптическая плотность экстракта броммеркуриата КФ остается постоянной в течение 10 часов.

Для спектра поглощения экстракта соответствующего трехкомпонентного соединения характерна полоса поглощения при 590 нм. Интервал оптимальной кислотности при экстракции броммеркуриата равен

pH 1,2—2,0 (рис. 2). Избранная концентрация бромида калия и красителя: $1,0 \cdot 10^{-2}$ и $3,5 \cdot 10^{-4}$ М, соответственно.

Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале 0,19—5,6 мкг Hg/мл. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения экстракта образующегося соединения равно $\epsilon_{590} = 9,0 \cdot 10^4$.

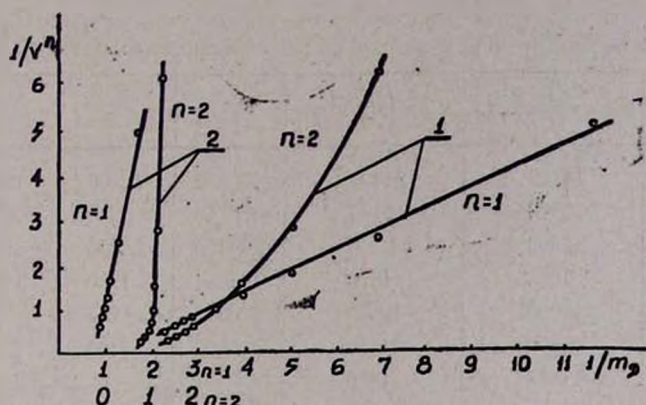


Рис. 4. Определение отношения компонентов в соединениях: 1 — хлормеркуриата КФ (pH 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (pH 1,2) методом прямой линии. 0,56 мкг Hg/мл, $b=1$ см.

Отношение компонентов в ионном ассоциате определяли методами изомольных серий, прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Согласно полученным результатам (рис. 3,4 и 5), подобно хлоридной системе, ртуть(II) извлекается однозарядным катионом красителя в виде трехкоординированного однозарядного $[\text{HgBr}_3^-]$ -иона.

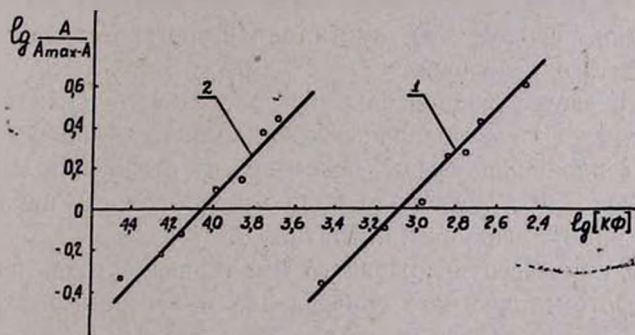


Рис. 5. Определение отношения компонентов в соединениях: 1 — хлормеркуриата КФ (pH 1,8); 2 — броммеркуриата КФ (pH 1,2) методом сдвига равновесия. 0,56 мкг Hg/мл, $b=1$ см.

В вышеописанных оптимальных условиях экстракции было изучено влияние сопутствующих и посторонних ионов на избирательность извле-

чения хлормеркуриата КФ и броммеркуриата КФ в органическую фазу (табл.).

В обоих вариантах определению мешают золото, таллий, сурьма и свинец.

Таблица

Влияние сопутствующих и посторонних элементов на избирательность экстракции соединений галогенидных ацидокомплексов ртути с КФ

Ион	$K_1 = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{HgCl}_3^-]}$	$K_2 = \frac{[\text{ион}]^{**}}{[\text{HgBr}_3^-]}$	Ион	K_1	K_2
Ca	16150	21300	Ni	12900	12890
Mg	1700	2130	Al	5380	8590
Mn	8600	9600	Fe(III)	1075	1070
Cd	1075	1070	Cu	1290	11800
Zn	15000	12890	NO_3^-	215	430
Co	21500	23600	Br^-	2150	—
PO_4^{3-}	11550	1070	Cl^-	—	25600

* [ион] — концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению.

** $[\text{HgCl}_3^-] = [\text{HgBr}_3^-] = 9,31 \cdot 10^{-7}$ м.

Из изложенного следует, что чувствительность определения микрограммовых количеств ртути КФ в серноокислой среде в случае с броммеркуриат-анионом выше.

Сопоставление полученных данных с ранее описанными для серноокислой и бромистоводородной сред [1] свидетельствует о том, что в серноокислой среде интервал оптимальной кислотности и подчиняемости основному закону фотометрии заметно шире при несколько заниженной чувствительности определения.

Что же касается избирательности экстракции трехкомпонентных соединений ртути (II) из различных сред, то она заметно выше при извлечении из серноокислой среды, особенно в отношении к иону меди (броммеркуриат КФ). Несколько иная закономерность наблюдается в случае ионов кадмия, свинца и нитрата.

На основании всего изложенного была разработана методика экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути (II).

ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՈՎ ՄԵԴԻԿԻ (II)
 ՀԱՆՈՒՅՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ
 ՄԾՄԲԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՑՐԻՑ

Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ, Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ և Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է բյուրեղային մանուշակագույն ներկանյութով քլորմերկուրիատի և բրոմմերկուրիատի էքստրակցիան ծծմբաթթվային միջավայրից, էֆեկտիվ էքստրագեններ են բենզոլը (քլորմերկուրիատ-բմ) և բուտիլացետատ-դիզոպրոպիլիթեր հավասարածավալ խառնուրդը (բրոմմերկուրիատ-բմ)։ Լուսակլանման մաքսիմումները դիտվում են համապատասխանաբար 605 և 590 նմ մարզում։ Թվացող մարման մոլային գործակիցներն են՝ բենզոլային էքստրակտի համար $\epsilon_{605} = 7,2 \cdot 10^4$, իսկ բուտիլացետատ-դիզոպրոպիլային եթեր էքստրակտի համար $\epsilon_{590} = 9,0 \cdot 10^4$ ։ Ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու տատանման է 0,19—6,5 մկգ Hg/մլ (քլորմերկուրիատ-բմ) և 0,19—5,6 մկգ Hg/մլ (բրոմմերկուրիատ-բմ)։

Էքստրակցիայի ենթարկվող իոնական ասոցիատներում բաղադրիչների հարաբերակցությունը 1:1 է։

EXTRACTION OF MFRCURY(II) HALIDE COMPLEX ANIONS
 FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS BY CRYSTAL VIOLET

S. P. LEBEDEVA, V. M. TARAYAN and Ye. A. HOVSEPIAN

Extraction of chloromercuric and bromomercuric complex anions from sulphuric acid solutions by crystal violet has been studied.

It has been found that benzene and butyl acetate-diisopropyl ether 1:1 mixture are effective extragents correspondingly for chloromercuric and bromomercuric complex anions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.333

СИНТЕЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

ХІІ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУ, С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 IV 1971

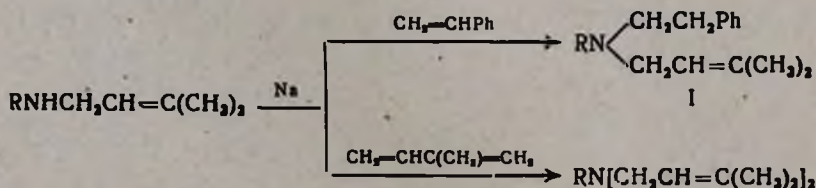
Изучено аминирование изопрена и стирола вторичными аминами, содержащими β,γ -непредельную группу. В случае N-алкил-N-(3-метилбутен-2-ил)аминов образуются соответствующие третичные амины. При применении N-алкил-N-аллиламинов последние изомеризуются в енамины и имины; далее происходит β -с-алкилирование, приводящее к имидам сполна алкилированного пропионового альдегида. В случае N-метил-N-кро-тиламина в основном имеет место реакция N-алкилирования.

Библ. ссылок 3.

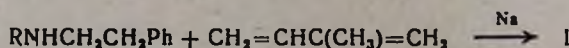
В ряде сообщений было показано, что аминирование диенов и активированных олефинов [1,2] алифатическими и гетероциклическими вторичными аминами в присутствии натрия протекает гладко, приводя к соответствующим третичным аминам с хорошими выходами.

С целью синтеза полностью несимметричных третичных аминов изучена реакция смешанных вторичных аминов, содержащих β,γ -непредельную группу, с изопреном и стиролом.

При взаимодействии N-алкил-N-(3-метилбутен-2-ил)аминов с изопреном и стиролом получены исключительно продукты N-алкилирования—соответствующие третичные амины:

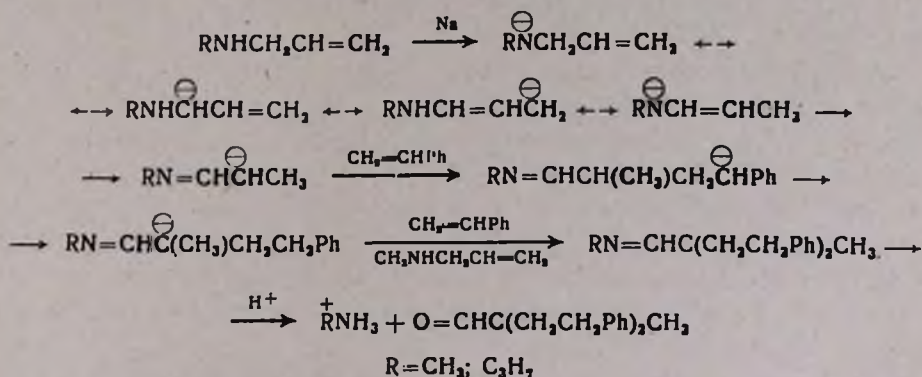


Амины строения I получены и взаимодействием N-алкил-N-(β -фенил-этил) аминов с изопреном:

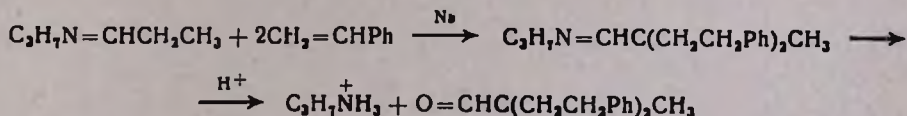


Можно было ожидать, что при аминировании стирола N-алкил-N-аллиламины также будут иметь место азоталкилирование с образованием N-алкил-N-аллил-N-(β-фенилэтил) аминов. Однако результаты оказались весьма неожиданными. При взаимодействии метилаллиламина со стиролом в присутствии натрия происходит бурная экзотермическая реакция. Нормальный продукт реакции-N-метил-N-аллил-N-β-фенилэтил-амин получается с небольшим выходом. В качестве основного продукта реакции получается высококипящий имин состава $C_{20}H_{25}N$, кислотный гидролиз которого приводит к альдегиду состава $C_{19}H_{22}O$. Тот факт, что при многочасовом нагревании со спиртовой или водной щелочью этот альдегид не изменяется, свидетельствует об отсутствии α-водородных атомов.

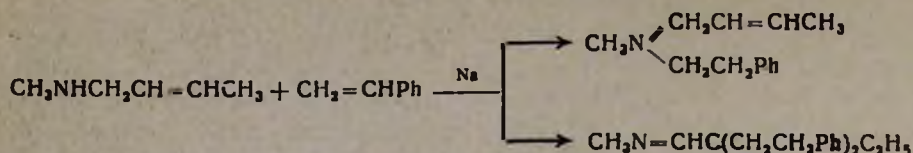
Имин аналогичного строения и тот же самый альдегид получены и взаимодействием N-пропил-N-аллиламина со стиролом. Образование указанных продуктов нам представляется схемой, включающей изомеризацию алкилаллиламина в енамин и имин с последующим C-алкилированием:



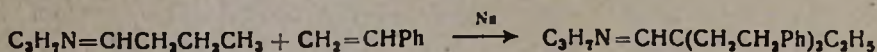
В подтверждение этого показано, что к идентичным результатам приводит и взаимодействие готового пропилиденпропилимина со стиролом в присутствии натрия:



Исходя из того факта, что N-алкил-N-(3-метилбутен-2-ил)амины реагируют нормально, а соответствующие аллиламины почти полностью изомеризуются, было интересно проверить поведение вторичных аминов, содержащих кротильную группу. С этой целью, исходя из метилди-β-цианэтиламина и хлористого кротила, по прописи [3] синтезировали N-метил-N-кротиламин и ввели его во взаимодействие со стиролом. В качестве основного продукта реакции с 81% выходом получился нормальный продукт N-алкилирования. Наряду с этим с 6% выходом получен и соответствующий имин:



Аналогичный имин получен также из бутилиденпропиламина и стирола:



Смешанные пробы 2,4-динитрофенилгидразонов из иминов, полученных обоими путями, не дают депрессии температуры плавления.

Экспериментальная часть

N-Метил-*N,N*-ди(3-метилбутен-2-ил)амин. Смесь 4,95 г (0,05 моля) *N*-метил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин, 3,4 г (0,05 моля) изопрена и 0,1 г Na перемешивали до прекращения саморазогревания. Получили 6,6 г (79%) *N*-метил-*N,N*-ди(3-метилбутен-2-ил)амин с т. кип. 82—83°/19 мм; n_D^{20} 1,4560; пикрат τ . пл. 66° [1].

N-Пропил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин. Смесь 4,89 г (0,03 моля) *N*-пропил-*N*-(β -фенилэтил)амин, 2,08 г (0,03 моля) изопрена и 0,1 г Na при перемешивании нагревали до достижения температуры смеси 70°. Получили 4,7 г (67,8%) *N*-пропил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин с т. кип. 114—116°/2 мм; d_4^{20} 0,8956; n_D^{20} 1,4989; M_R 75,69, вычислено 75,96. Найдено %: C 83,20; H 10,71; N 6,92; M 230,9. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено %: C 83,11; H 10,82; N 6,76; M 231.

Этот же амин с 65,5% выходом получен и из *N*-пропил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин и стирола.

N-Бутил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин. Аналогично предыдущему, из 9,91 г (0,056 моля) *N*-бутил-*N*-(β -фенилэтил)амин, 3,8 г (0,056 моля) изопрена и 0,1 г Na получили 7,2 г (52,1%) *N*-бутил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин с т. кип. 135—136°/2 мм; d_4^{20} 0,8873; n_D^{20} 1,5000; M_R 81,21, вычислено 80,57. Найдено %: C 82,77; H 11,25; N 6,03; M 246. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено %: C 83,26; H 11,02; N 5,71; M 245.

Этот же амин с 72,8% выходом получили и из *N*-бутил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин и стирола.

Взаимодействие N-метил-N-аллиламина со стиолом. Смесь 7,1 г (0,1 моля) *N*-метил-*N*-аллиламина 10,4 г (0,1 моля) стирола и 0,1 г Na перемешивали. Через 5—8 минут началась бурная реакция и температура реакционной смеси поднялась до 125°. После окончания экзометрического процесса перегонкой получили 6,3 г (36,2%) *N*-метил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-аллиламина с т. кип. 94—96°/4 мм; d_4^{20} 0,9275; n_D^{20} 1,5140; M_R 56,80, вычислено 57,49. Найдено %: C 82,98; H 9,70; N 8,24; M 179. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено %: C 82,28; H 9,71; N 8,00; M 175.

Пикрат т. пл. 138°. Найдено %: N 16,06. $C_{18}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,73. В ИК спектре амина имеются полосы поглощения в области 995, 1636, 3104 $см^{-1}$, характерные для $>C=CH_2$ группы.

6,6 г (45,9%) N-метил-2,2-ди(β-фенилэтил)-пропионимины с т. кип. 174—176°/1 мм; т. пл. 41°; n_D^{20} 1,5470. Найдено %: C 86,35; H 8,93; N 4,95. $C_{23}H_{28}N$. Вычислено %: C 86,00; H 8,96; N 5,02. В ИК спектре имеется полоса поглощения в области 1660 $см^{-1}$, характерная для C=N-связи. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152°. Найдено %: C 67,38; H 6,67; N 12,82. $C_{23}H_{28}N_4O_4$. Вычислено %: C 67,26; H 5,83; N 12,55.

При мольном отношении амина к стиrolу 1:2, температура смеси достигает 175°. Из 10,65 г (0,15 моля) метилаллиламина, 31,2 г (0,3 моля) стирала и 0,1 г Na получили 1,3 г (4,9%) N-метил-N-(β-фенилэтил)-N-аллиламина и 28,2 г (67,1%) N-метил-2,2-ди(β-фенилэтил)-пропионимины.

20 г (0,0716 моля) этого имина обрабатывали 12 мл 35%-ной соляной кислоты. Экстрагированием эфиром получили 15,3 г (80,3%) α,α-ди(β-фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. 181—182°/2 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,5494; M_{RD} 82,93, вычислено 82,65, т. пл. 35—36°. Найдено %: C 85,84; H 8,20. $C_{18}H_{22}O$. Вычислено %: C 85,74; H 8,21. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152°. В ИК спектре обнаружены полосы

поглощения в области 1715, 2700 $см^{-1}$, характерные для $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ группировки. Альдегид при 15-часовом нагревании с 15%-ной водной или спиртовой щелочью на кипящей водяной бане не изменяется. При взаимодействии бензольного раствора альдегида с метиламином с 72,3% выходом получили исходный имин.

Взаимодействие N-пропил-N-аллиламина со стиrolом. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 3,59 г (0,0363 моля) N-пропил-N-аллиламина, 7,55 г (0,0726 моля) стирала и 0,1 г Na получили 8,3 г (74,5%) N-пропил-2,2-ди(β-фенилэтил)пропионимины с т. кип. 192—194°/2 мм; d_4^{20} 0,9613; n_D^{20} 1,5333; M_{RD} 99,17, вычислено 99,59. Найдено %: C 86,02; H 9,52; N 5,00. $C_{23}H_{28}N$. Вычислено %: C 85,99; H 9,44; N 4,56. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 152° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-ДНФГ, полученным в предыдущем опыте.

Взаимодействие N-пропилпропионимины со стиrolом. Опыт проводили аналогично предыдущему. Температура реакционной смеси поднималась до 155°. Из 9,9 г (0,1 моля) N-пропилпропионимины, 20,8 г (0,2 моля) стирала и 0,1 г Na получили 14 г (45,6%) N-пропил-2,2-ди(β-фенилэтил)пропионимины с т. кип. 192—194°/2 мм; n_D^{20} 1,5345. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 152°.

При проведении реакции в бензоле (перемешивание при 76° 3—4 часа) выход 71,6%.

N-Метил-*N*-кротиламин. Смесь 13,7 г (0,1 моля) метилди(β-цианэтил)амина и 9,05 г (0,1 моля) хлористого кротила оставляли на 4 дня. Аммониевую соль промывали эфиром и обрабатывали водной щелочью. Получили 11 г (74,6%) *N*-метил-*N*-кротил-*N*-(β-цианэтил)амина с т. кип. 75—76°/3 мм; d_4^{20} 0,8725; n_D^{20} 1,4540; MR_D 42,82, вычислено 42,43. Найдено %: С 68,87; Н 10,52; N 20,00. $C_8H_{14}N_2$. Вычислено %: С 69,58; Н 10,14; N 20,28. Пикрат, т. пл. 136°. Найдено %: С 46,03; Н 5,05; N 19,23. $C_{14}H_{17}N_5O_7$. Вычислено %: С 45,77; Н 4,63; N 19,07.

10 г этого амина и 0,3 г порошкообразного едкого кали нагревали при 120—130°. Получили 4 г (65,5%) *N*-метил-*N*-кротиламина с т. кип. 92—94°/680 мм; d_4^{20} 0,7674; n_D^{20} 1,4270; MR_D 28,42, вычислено 28,42. Найдено %: С 69,93; Н 12,98; N 16,05. $C_5H_{11}N$. Вычислено %: С 70,58; Н 12,96; N 16,45. Пикрат, т. пл. 104°. Найдено %: N 17,67. $C_{11}H_{14}N_4O_7$. Вычислено %: N 17,83.

Взаимодействие N-метил-*N*-кротиламина со стиролом. Смесь 11,6 г (0,137 моля) *N*-метил-*N*-кротиламина, 28,5 г (0,274 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,1 г Na кипятили в течение 3—4 часов. Получили: 21,1 г (81,4%) *N*-метил-*N*-кротил(β-фенилэтил)амина с т. кип. 85—86°/1 мм; d_4^{20} 0,9078; n_D^{20} 1,5080; MR_D 62,06, вычислено 62,10. Найдено %: С 82,73; Н 10,10; N 7,48. $C_{13}H_{19}N$. Вычислено %: С 82,54; Н 10,05; N 7,41. Пикрат, т. пл. 120°. Найдено %: N 13,31. $C_{19}H_{23}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,39.

2,5 г (6,2%) *N*-метил-2,2-ди(β-фенилэтил)бутираламина с т. кип. 182—184°/1 мм; d_4^{20} 0,9754; n_D^{20} 1,5470; MR_D 95,25, вычислено 94,97. Найдено %: С 85,69; Н 9,78; N 4,96. $C_{21}H_{27}N$. Вычислено %: С 86,00; Н 9,21; N 4,74. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 133°. Найдено %: С 67,80; Н 6,12; N 12,35. $C_{18}H_{23}N_4O_7$. Вычислено %: С 67,82; Н 6,08; N 12,17.

Взаимодействие N-пропилбутираламина со стиролом. Смесь 5,65 г (0,05 моля) *N*-пропилбутираламина, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 55 мл бензола и 0,1 г Na кипятили в течение 4 часов. Получили 13,1 г (81,6%) *N*-пропил-2,2-ди(β-фенилэтил)бутираламина с т. кип. 194—196°/1 мм; d_4^{20} 0,9652; n_D^{20} 1,5353; MR_D 103,59, вычислено 105,95. Найдено %: С 85,70; Н 9,84; N 4,91. $C_{23}H_{31}N$. Вычислено %: С 85,98; Н 9,65; N 4,36. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 133° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном из предыдущего опыта.

β,γ-ՉԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

XII. β,γ-ՉԱԳԵՑԱՄ ԿՄԲԵՐ ՊԱՐՈՆԱԿՈՂ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐԱՅԻՆ ՕՋՅԻՆՆԵՐԻ ՀԵՑ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է փոփոքների և ստիբոլի ամինափոքումը β,γ-չհագեցած կմբեր պարոնապոզ երկրորդային ամիններով Ցույց է տրված, որ 3-մեթիլ-

րուտեն-2-ի խումբ յալոնակող ամինների դեպքում ռեակցիան ընթանում է հարթ և ստացվում են համապատասխան երրորդային ամինները:

N-ալիլամինների դեպքում տեղի է ունենում ալիլ խմբի իզոմերացում՝ համապատասխան ենամինի և իմինի առաջացմամբ և ապա β -C-ալկիլում:

Ստացված են ալկիլված պրոպիոնաթթվի խմիններ, N-մեթիլ-N-կրոտիլ-ամինի դեպքում կատարվում է N-ալկիլում: Համապատասխան խմինն ստացվում է շատ ցածր ելքով:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF β , γ -UNSATURATED AMINES

XII. INTERACTION OF ELECTROPHILIC OLEFINS WITH SECONDARY AMINES, CONTAINING AN UNSATURATED GROUP

G. T. MARTIROSSIAN, A. C. KAZARIAN and A. T. BABAYAN

Amination of isoprene and styrene by secondary amines, containing a β , γ -unsaturated group has been studied.

In the case of N-alkyl-N-(3-methylbutene-1-yl)amines corresponding tertiary amines are formed. In the case of N-alkyl-N-allylamines initially formed tertiary amines isomerise into enamines and imines. Further β -C-alkylation occurs, with results in the formation of imines of the fully alkylated propionaldehyde. In the case of N-methyl-N-crotylamine N-alkylation reaction occurs.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартirosян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР ХН 16, 31 (1963); Г. Т. Мартirosян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
2. Г. Т. Мартirosян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 20, 420; 423 (1967);
3. Д. В. Григорян, А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартirosян, А. Т. Бабалян ЖОрХ, 6, 1390 (1970).

СИНТЕЗ 4-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ БИГУАНИДОВ и симм-ТРИАЗИНОВ

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

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

Поступило 30 VI 1971

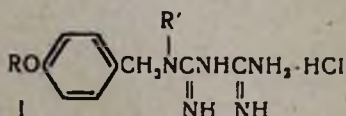
С целью изучения гипогликемических и гипотензивных свойств синтезирован ряд гидрохлоридов 4-алкоксибензилбигуанидов. Выделены их основания и переведены в соответствующие симм-триазины.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

В связи с растущей потребностью в более эффективных средствах против диабетической болезни поиски таких препаратов интенсивно расширяются.

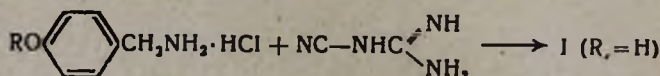
Наряду с известными гипогликемическими сульфаниламидными препаратами (бутамид, цикламид, хлорпропамид и др.) в медицинскую практику вошел β-фенэтилбигуанид (диботин) — представитель относительно нового класса гипогликемических средств — производных бигуанида [1]. Последние представляют интерес также в качестве гипотензивных средств.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых нами исследований по синтезу производных бигуанида [2] и описывает получение бигуанидов с общей формулой I.



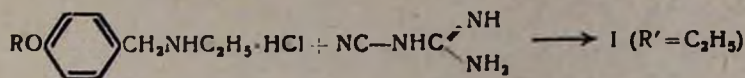
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9; \text{R}' = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$

Соединения I с $\text{R}' = \text{H}$ синтезированы взаимодействием гидрохлоридов 4-алкоксибензиламинов [3] с дициандиамидом в среде нормального бутанола. Из реакционной среды бигуаниды выделены в виде моно-



гидрохлоридов и перекристаллизованы из смеси этанола с ацетоном. Чтобы проследить изменение биологических свойств при замещении атома водорода аминной группы нами были применены также некоторые

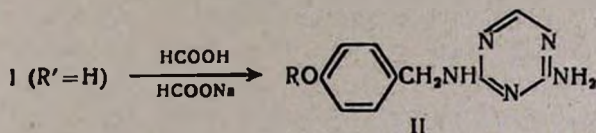
N-(4-алкоксибензил)-N-этиламины [4]. Соответствующие бигуаниды I ($R' = C_2H_5$) получались сплавлением гидрохлоридов указанных аминов с дициандиамидом при 150—170°. Они выделены в виде кристаллических



моногидрохлоридов.

Для дальнейшего изучения свойств бигуанидов полученные моногидрохлориды (I, $R' = H$) обработкой 40%-ным раствором едкого натра были переведены в свободные основания. Последние—белые кристаллические вещества, иногда кристаллизующиеся после длительного стояния в холодильнике. Их чистота и индивидуальность проверена хроматографированием в тонком слое окиси алюминия. В ИК спектрах оснований присутствуют полосы поглощений $-NH$ -, NH_2 -групп в области 3000—3500 $см^{-1}$, бензольного цикла (1600 $см^{-1}$), $=C-O$ -группы (1250 $см^{-1}$), а также свободной $=C=N$ -группы в области 1650 $см^{-1}$. Другая полоса в области 1040 $см^{-1}$, вероятно, обусловлена колебаниями $-CH_2-O-$. Для дополнительной характеристики оснований были получены их кристаллические дигидрохлориды (табл. 2).

В литературе все чаще встречаются работы по синтезу и изучению биологических свойств различных замещенных симм-триазинов [5]. Исходя из этого мы также задались целью синтезировать замещенные симм-триазины (II) циклизацией оснований бигуанидов I действием муравьиной кислоты и формиата натрия [6].



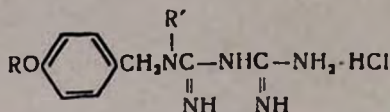
Замещенные симм-триазины выделены в виде белых кристаллических веществ, чистота и индивидуальность которых подтверждены хроматографией в тонком слое окиси алюминия. В качестве контроля были взяты исходные бигуаниды, которые в системе проявления триазинов (эфир—метанол, 20:1) оставались на старте. В ИК спектрах триазинов появилась новая полоса поглощения (1580 $см^{-1}$), соответствующая колебаниям триазинового цикла. Для биологических испытаний все полученные симм-триазины переведены в гидрохлориды (табл. 3).

Экспериментальная часть

Моногидрохлорид N'-(4-алкоксибензил)бигуанидов (I, $R' = H$). Смесь 0,1 моля гидрохлорида 4-алкоксибензиламина, 8,4 г (0,1 моля) дициандиамида и 15 мл n-бутанола кипятят 6 часов и оставляют на 10—12 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают безводным ацетоном и сушат. Из фильтрата после отгонки растворителя можно вы-

делить еще некоторое количество моногидрохлорида. Перекристаллизацию проводят из смеси этанола с ацетоном (табл. 1).

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					Cl		N	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	H	44,2	160—161	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₅ O	13,59	13,76	27,42	27,17
C ₂ H ₅	H	69,1	176—178	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₅ O	13,26	13,04	26,11	25,76
C ₃ H ₇	H	51,7	185—187	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₅ O	12,68	12,41	24,72	24,51
изо-C ₃ H ₇	H	77,0	164—165	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₅ O	12,16	12,41	24,35	24,51
C ₄ H ₉	H	43,1	159—161	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₅ O	11,75	11,82	23,18	23,35
изо-C ₄ H ₉	H	45,4	162—163	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₅ O	12,14	11,82	22,86	23,35
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	27,0	203—204	C ₁₄ H ₁₄ ClN ₅ O	11,20	11,30	22,66	22,31
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	38,6	215—216	C ₁₅ H ₁₆ ClN ₅ O	10,78	10,81	21,11	21,35
изо-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	29,4	206—207	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₅ O	9,99	10,37	20,66	20,47

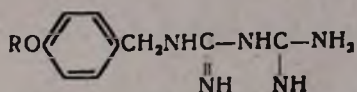
N'-(4-Алкоксибензил)бигуаниды (основания). К раствору 0,02 моля I (R'=H) в 100 мл воды при охлаждении добавляют 40%-ный раствор едкого натра до полного осаждения основания (рН 9—10). Оставляют в холодильнике 2—3 часа, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизуют из этанола или из смеси этанола с диоксаном. Из оснований обработкой их спиртовых растворов насыщенным эфирным раствором хлористого водорода (рН 2—3) получены кристаллические дигидрохлориды (табл. 2).

Моногидрохлориды *N'*-этил-*N'*-(4-алкоксибензил)бигуанидов (I, R'=C₂H₅). Смесь 0,01 моля *N*-этил-*N*-(алкоксибензил)аминa и 0,84 г (0,01 моля) дициандиамида нагревают на бане Вуда до начала расплавления смеси (130—135°). Затем удаляют баню на 10—15 минут и, подставляя снова, нагревают час при 155—160°. Отстоявшуюся в течение 10—12 часов затвердевшую массу растворяют в горячем этаноле. Моногидрохлорид бигуанида, выпавший при охлаждении, отфильтровывают и перекристаллизуют из смеси этанола с ацетоном (табл. 1).

2-Амино-6-(4-алкоксибензиламино)-1,3,5-симм-триазины (II). Смесь 0,01 моля основания I (R'=H), 0,68 г (0,01 моля) формиата натрия и 15 мл 85%-ной муравьиной кислоты кипятят 6 часов. Отгоняют избыток кислоты, добавляют 10—15 мл воды и при охлаждении подщелачивают 20%-ным раствором едкого натра до рН 9—10. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизация

наиболее эффективна из смеси этанола с диоксаном. Гидрохлориды получены обработкой диоксановых растворов оснований эфирным раствором хлористого водорода (табл. 3).

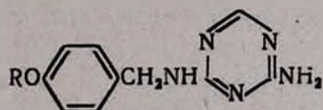
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f [*]	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Дигидро- хлорид, т. пл., °C
					C		H		N		
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	82,7	144—145	0,28	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O	54,36	54,26	7,19	6,83	31,33	31,64	223—224
C ₂ H ₅	94,5	134—136	0,29	C ₁₁ H ₁₇ N ₅ O	55,83	56,13	7,17	7,28	29,45	29,76	221—223
C ₃ H ₇	91,8	142—143	0,31	C ₁₂ H ₁₉ N ₅ O	57,98	57,81	8,09	7,68	28,66	28,09	225—226
изо-C ₃ H ₇	87,6	139—140	0,34	C ₁₂ H ₁₉ N ₅ O	57,54	57,81	7,06	7,68	27,74	28,09	217—218
C ₄ H ₉	95,3	137—139	0,32	C ₁₃ H ₂₁ N ₅ O	59,47	59,26	8,11	8,04	26,44	26,59	227—228
изо-C ₄ H ₉	89,1	149—150	0,34	C ₁₃ H ₂₁ N ₅ O	59,76	59,26	8,16	8,04	27,00	26,59	229—230

* Адсорбент — окись алюминия II степени активности, система — метанол; проявление — парами йода.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f [°]	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Гидрохлорид, т. пл., °C
					C		H		N		
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	78,8	195—196	0,68	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ O	57,14	56,98	5,30	5,66	30,25	30,28	208—210
C ₂ H ₅	52,6	175—176	0,72	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O	58,89	58,75	6,02	6,17	28,32	28,55	226—228
C ₃ H ₇	65,0	144—146	0,75	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ O	60,62	60,20	6,69	6,61	26,72	27,01	229—231
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	82,1	178—180	0,74	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ O	60,10	60,20	6,30	6,61	26,64	27,01	204—205
C ₄ H ₉	75,6	138—140	0,77	C ₁₄ H ₁₉ N ₅ O	61,74	61,53	7,12	7,00	25,47	25,63	207—208
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	88,2	143—145	0,79	C ₁₄ H ₁₉ N ₅ O	61,72	61,53	6,82	7,00	25,24	25,63	209—211

* Хроматограмма на пластинке с окисью алюминия II степени активности в системе эфир—метанол (20:1); проявление — парами йода.

4-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆԶԻԼՏԵՂԱԿԱԼՎԱՆ ԲԻԳՈՒԱՆԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ե Ի. Ն. ՆԻԿՈԼԱԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հիպոգլիկեմիկ և հիպոթենզիկ հատկությունների առուգման նպատակով տեղադրված ամինների և դիցիանդիամիդի փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք N^1 -(4-ալկօքսիբենզիլ)- և N^1 -էթիլ- N^1 -(4-ալկօքսիբենզիլ)բիգուանիդներ: Արկադիական մշակման միջոցով բիգուանիդների հիդրոլիզորդներից անջատված են նրանց ազատ հիմքերը: Վերջիններս մրջնաթթվի հետ փոխազդմամբ վեր են ածված 2-ամինա-6-(4-ալկօքսիբենզիլամինա)-1,2,5-սիմ-տրիազինների: Վերջիններիս հակավիրուսային հատկությունների փորձարկման համար ստացված են ջրում լուծելի նրանց աղերը:

SYNTHESES OF 4-ALKOXYBENZYL-BIGUANIDES AND *symm*-TRIAZINES

H. A HAROYAN, T. R. HOVSEPIAN and I. N. NIKOLAEVA

N^1 -(4-Alkoxybenzyl)- and N^1 -ethyl- N^1 -(4-alkoxybenzyl)-biguanides have been prepared for the study of their hypoglycemic and hypotensive properties. The corresponding *symm*-triazines were formed by the action of formic acid in the presence of sodium formate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Pomeranze, H. Fujty, G. T. Mouratoff, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 95, 193 (1957).
2. A. A. Ароян, Т. Р. Овсепян, И. Н. Николаева, Арм. хим. ж., 24, 822 (1971).
3. A. A. Ароян, А. Е. Есаян, Арм. хим. ж., 21, 407 (1968).
4. A. A. Ароян, А. С. Азарян, Арм. хим. ж., 21, 771 (1968).
5. K. Takagi, T. Ueda, Chem. Pharm. Bull., 12, 607 (1964); [C. A., 61, 12003b (1964)]; T. Irikura, Y. Abe, K. Okamura, K. Higo, A. Maeda, F. Morinaga, G. Shirai, S. Hatae, J. Med. Chem., 13, 1081 (1970).
6. R. Angelucci, D. Artini, P. N. Giraldi, W. Logemann, G. Nannini, Farmaco (Paris) Ed. Sci., 16, 663 (1961); [C. A., 57, 7272g (1962)].

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

IV. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛЭТИЛАМИНОВ

Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, Э. А. МАРКАРЯН и А. А. АГЕКЯН

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

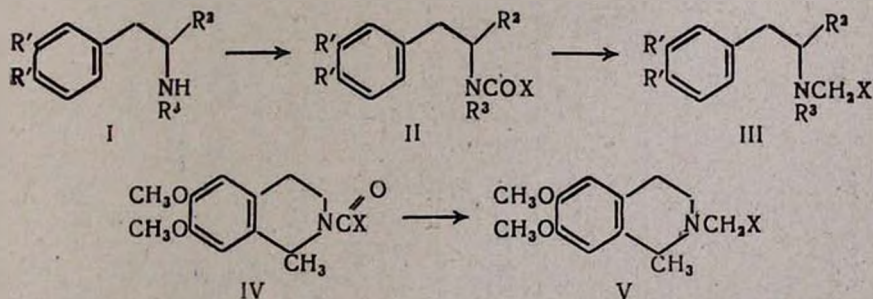
Поступило 25 VIII 1971

С целью исследования биологических свойств взаимодействием N-этил-гомовератриламина, фенилизопропиламина и салсолидина с хлорангидридами ароматических кислот получены амиды II и IV, которые затем восстановлены алюмогидридом лития в соответствующие амины III и V.

Табл. 4, библиограф. ссылки 7.

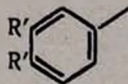
Для дальнейшего изучения влияния отдельных групп на фармакологические свойства арилалкиламинов [1,2] нами предпринят синтез соединений с общей структурой III, V. Синтез осуществлен конденсацией N-этилгомовератриламина и фенилизопропиламина [1] с хлорангидридами фенил-, диметоксифенил- и дифенилуксусной, фенил- и дифенилпропионовой, триметоксибензойной и коричной кислот в соответствующие амиды II, восстановлением которых алюмогидридом лития получены замещенные фениламины III. Выбор кислотных фрагментов осуществлен таким образом, чтобы возможно было проследить влияние удаленности и количества фенильных остатков на фармакологические свойства [2].

Учитывая, что замкнутые аналоги арилалкиламинов также проявляют высокую фармакологическую активность [1,3] аналогичным путем



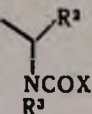
$R' = H, OCH_3$; $R'' = H, CH_3$; $R_1 = H, C_2H_5$, $X = C_6H_5CH_2-$, $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2-$, $(C_6H_5)_2CH-$, $C_6H_5CH_2CH_2-$, $(C_6H_5)_2CH-CH_2-$, $(CH_3O)_3C_6H_2-$, $C_6H_5CH=CH-$.

получены замещенные производные тетрагидроизохинолинов V через соответствующие IV.



R'	R ²	R ³	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм., Т. пл., °C
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	80,8	180—181/1
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CH	87,5	220—221/1
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	85,4	234—236/3
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CHCH ₂	90,0	241—243/1
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	83,3	258—260/3
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	93,7	246—248/3
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH=CH	81,8	228—231/3
H	CH ₃	H	C ₆ H ₅ CH ₂	96,1	106—107
H	CH ₃	H	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	88,7	112—113
H	CH ₃	H	(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	95,7	165—166
H	CH ₃	H	CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂	75,7	107—108
H	CH ₃	H	(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂	87,7	97—98

Таблица 1



Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
	C	H	N	C	H	N	
$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$	73,02	7,54	4,18	73,36	7,69	4,27	0,62
$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$	77,21	7,15	3,25	77,38	7,24	3,47	0,65
$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$	73,54	7,90	4,25	13,86	7,97	4,10	0,53
$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}$	77,53	7,61	3,41	77,56	7,48	3,35	0,62
$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$	68,32	7,42	3,72	68,19	7,54	3,61	0,49
$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$	65,21	7,08	3,62	65,49	7,24	3,47	0,53
$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$	74,26	7,51	4,08	74,30	7,42	4,12	0,56
$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$	80,72	7,39	5,31	80,59	7,55	5,23	0,63
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}$	80,56	7,63	5,01	80,85	7,91	5,23	0,56
$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$	69,05	7,21	4,36	69,28	7,39	4,25	0,58
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$	76,33	7,44	4,80	76,29	7,47	4,50	0,61
$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$	73,41	7,73	4,21	73,36	7,69	4,27	0,64

Исследовалось влияние гидрохлоридов конечных аминов на системное артериальное давление. Все вещества обладают гипотензивным действием. Наиболее активным является N-дифенилпропилпроизводное сальсолидина, которое снижает кровяное давление на 20 мм рт. ст. в течение часа.

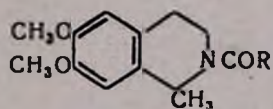
Экспериментальная часть

Фенилпропионовая кислота получена по реакции Вильгеродта из фенилэтилкетона кипячением последнего с морфолином и серой [4], дифенилпропионовая кислота—из коричной кислоты [5], 3,4-диметоксифенилуксусная кислота—из вератрола [6], триметоксибензойная кислота—из галловой кислоты алкилированием последней диметилсульфатом [7].

Хлорангидриды получены из кислот и хлористого тионила обычным способом.

Конденсация хлорангидридов кислот с аминами. К 0,1 моля амина, растворенного в 100 мл абсолютного бензола, прикапывают 0,05 моля хлорангидрида кислоты. Кипятят реакционную смесь при перемешивании в течение 10—12 часов. Образовавшийся осадок отделяют, фильтрат обрабатывают 5%-ной соляной кислотой до кислой реакции (рН 2), промывают (2 раза по 30 мл) 10%-ным раствором соды до щелочной реакции (рН 10—12), а затем промывают 20 мл воды. Сушат сернокислым натрием, растворитель отгоняют. Состаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из смеси абсолютный бензол—абсолютный эфир (1:1). Амиды хроматографированы в тонком слое окиси алюминия второй степени активности, подвижная фаза: абсолютный бензол—абсолютный ацетон, 4:1 (табл. 1,2).

Таблица 2

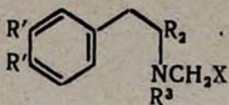


R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм. Т. пл., °C	Молеку- лярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅ CH ₂	70,4	80—81	C ₂₀ H ₂₃ O ₃ N	73,62	7,09	4,29	73,82	7,12	4,30	0,69
(C ₆ H ₅) ₂ CH	85,2	147—148	C ₂₆ H ₂₇ O ₃ N	77,28	6,88	3,97	77,77	6,77	3,48	0,70
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	70,0	251—252/3	C ₂₁ H ₂₅ O ₃ N	74,26	7,52	4,21	74,30	7,42	4,12	0,60
(C ₆ H ₅) ₂ CHCH ₂	74,0	240/0,8	C ₂₇ H ₂₉ O ₃ N	78,26	7,02	3,36	78,04	7,03	3,37	0,60
(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	79,1	244—245/0,2	C ₂₂ H ₂₁ O ₅ N	68,48	7,11	3,03	68,55	7,06	3,63	0,49
(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	93,0	246—248/3	C ₂₂ H ₂₁ O ₆ N	65,58	6,85	3,15	65,81	6,77	3,48	0,52
C ₆ H ₅ CH=CH	94,5	220—221/0,3	C ₂₁ H ₂₃ O ₃ N	74,58	6,52	4,06	74,75	6,87	4,15	0,53

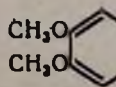
R ¹	R ²	R ³	X	Выход, %
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	83,3
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CH	80,3
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	87,0
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CHCH ₂	81,1
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	82,3
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	89,5
CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH=CH	87,8
H	CH ₃	H	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	85,7
H	CH ₃	H	(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	83,3
H	CH ₃	H	CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂	91,2
H	CH ₃	H	(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂	89,5

* Гидрохлориды гигроскопичны.

Таблица 3



Т. кип., °C/мм.	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидро- хлори- дов, °C	R_f
		C	H	N	C	H	N		
203—204/1	$C_{20}H_{27}O_2N$	76,24	8,83	4,83	76,63	8,68	4,47	*	0,68
193—194/0	$C_{20}H_{21}O_2N$	80,19	3,12	3,55	80,16	3,62	3,59	113—114	0,63
191—193/3	$C_{21}H_{29}O_2N$	77,21	8,63	4,15	77,03	8,92	4,27	*	0,61
231—233/3	$C_{27}H_{33}O_2N$	80,47	8,15	3,63	80,35	8,24	3,47	110—111	0,56
210—215/3	$C_{22}H_{21}O_4N$	70,35	8,21	3,83	70,74	8,36	3,75	*	0,65
169—171/3	$C_{22}H_{21}O_5N$	67,68	8,34	3,37	67,87	8,02	3,59	118—119	0,62
115—116/1	$C_{21}H_{27}O_2N$	77,27	8,22	4,63	77,50	8,36	4,30	*	0,53
138—140/3	$C_{18}H_{23}N$	85,58	9,07	5,69	85,31	9,15	5,52	182—183	0,50
138—142/3	$C_{19}H_{25}O_3N$	72,61	7,64	4,53	72,35	7,98	4,44	*	0,48
182—183/3	$C_{18}H_{21}O_2N$	80,27	8,63	5,21	80,25	8,60	5,19	*	0,49
195—196/3	$C_{20}H_{27}O_2N$	73,41	7,63	4,26	73,36	7,69	4,27	*	0,51



R	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	Молекулярная формула
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	81,6	180—183/3	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	73,0	214—215/3	$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	84,5	193—194/3	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2$	83,3	228—230/3	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$	90,4	194—196/3	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}$
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$	90,1	208—210/3	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	93,6	241—243/0,2	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$

* Гидрохлориды гигроскопичны.

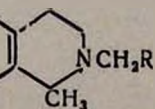


Таблица 4

Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов, °C	R _f
C	H	N	C	H	N		
77,82	8,60	4,76	77,52	8,09	4,49	103—104	0,66
80,32	7,49	3,45	80,58	4,54	3,61	105—106	0,76
77,48	8,53	4,24	77,50	8,36	4,30	*	0,66
80,66	7,84	3,46	80,76	7,78	3,48	115—116	0,69
71,21	7,41	3,83	71,13	7,86	3,71	112—113	0,63
68,21	7,35	3,45	68,58	7,54	3,61	106—107	0,65
77,75	7,52	4,54	77,98	7,79	4,33	117—118	0,64

Восстановление амидов. К 0,12 моля алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира при перемешивании прикапывают раствор 0,03 моля амида в 60 мл абсолютного бензола. Содержимое колбы кипятят в течение 16—18 часов, охлаждают, разлагают 40—50 мл подщелоченной воды. Отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают бензолом, фильтрат сушат над едким кали. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме.

Амины также хроматографированы в тонком слое окиси алюминия. Подвижная фаза: абсолютный бензол—абсолютный эфир, 1:1 (табл. 3 и 4).

Гидрохлориды аминов получают действием эфирного раствора хлористого водорода на эфирные растворы аминов. Выделившийся осадок отфильтровывают и тщательно промывают абсолютным эфиром. Перекристаллизацию ведут из смеси абсолютный эфир—абсолютный спирт (1:1). Часть гидрохлоридов представляет собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления, а часть—гигроскопичны.

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՆԵՐ

IV. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ՖԵՆԻԼԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Շ. ՊԻՐԶՋԱՆՈՎ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱԳԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրության նպատակով արոմատիկ թթուների քրոանհիդրոլիզների հետ N-էթիլհոմոտրեպտոլիլամինի, ֆենիլիզոպրոպիլամինի և ալառոլիլինի փոխազդմամբ ստացված են ամիններ II և IV, որոնք լիթիումի ալյումահիդրոլիզի միջոցով վերականգնված են մինչև համապատասխան ամիններ III և V: Ստացված նյութերը ենթարկվել են քրոմատոգրաֆիական և ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրության (աղ. 1, 2, 3, 4):

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

IV. SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED PHENYLETHYLAMINES

L. Sh. PIRJANOV, E. A. MARKARIAN and A. A. AGHEKIAN

By the interaction of N-ethylhomoveretrylamine, phenylisopropylamine and salsolidine with aromatic acid chlorides the amides (II) and (IV) have been obtained. The amides were then reduced to the corresponding amines (III) and (IV) by lithium aluminium hydride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Караян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).

3. А. П. Орехов, Н. Ф. Проскурина, Бер. 66, 841 (1933), 87, 878 (1934).
4. E. Shwenk, D. Papa, J. Org. Chem., 11, 800 (1946).
5. F. H. Marquart, Helv. Chim. Acta, 48, 1486 (1965).
6. E. Shepard, J. Noth, J. Am. Chem. Soc., 72, 4364 (1950).
7. Сиятез орг. преп., ИЛ, М., т. 1, 1949, стр. 406.

АММОНОЛИЗ АНГИДРИДОВ *n*-АЛКОКСИФЕНИЛАНТАРНЫХ КИСЛОТ

С. А. АВЕТИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

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

Поступило 30 VI 1971

Исследована реакция ангидридов *n*-алкоксифенилантарных кислот с аммиаком. Установлено, что введение *n*-алкоксильной группы приводит к увеличению количества β -изомера, что объяснено мезомерным эффектом алкоксильного заместителя.

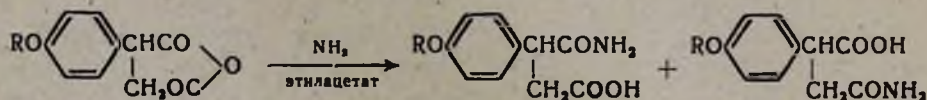
Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Аншутцом [1] было установлено, что при взаимодействии ангидрида фенилантарной кислоты с метанолом образуются два изомера— α - и β -метиловые эфиры фенилантарной кислоты (25% и 75%, соответственно).

В этой же работе отмечено образование исключительно β -амидокислоты при взаимодействии того же ангидрида с аммиаком, причем получение контрольных изомерных α - и β -амидокислот для сравнительной оценки осуществлялось взаимодействием хлорангидридов α - и β -монометиловых эфиров α -фенилантарной кислоты с аммиаком. Точность этих данных, однако, стала сомнительной после проведенных исследований [2], установивших существование таутомерных форм хлорангидридов моноалкиловых эфиров замещенных янтарных кислот.

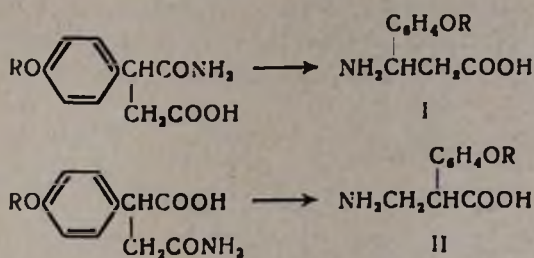
Было описано [3] получение изомерных α - и β -амидокислот действием аммиака на фенилантарный ангидрид, разделенных хроматографически. В противоположность данным Аншутца выход α -изомера составлял 53%, а β -изомера—47%.

С целью установления влияния алкильного радикала алкоксильной группы на реакционную способность ангидридов *n*-алкоксифенилантарных кислот проведено количественное исследование полученных ранее [4] амидокислот.



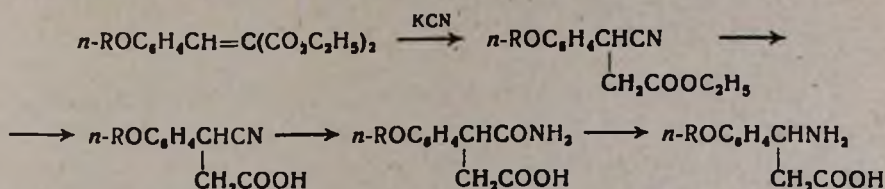
Разделение α - и β -изомерных амидокислот с помощью двумерной хроматографии на закрепленном слое силикагель КСК-типс в системах: бутанол—аммиак и фенол—ксилол—муравьиная кислота не дало чет-

ких результатов; поэтому амидокислоты были превращены в соответствующие аминокислоты по реакции Гофмана:



Аминокислоты I и II четко разделяются на пластинке и отличаются по цвету пятен.

Для сравнительной оценки произведен встречный синтез α -изомеров амидокислот по следующей схеме:



Присоединение цианистого водорода к двойной связи *n*-алкоксибензилиденмалонатов и гидролиз эфирной группы этиловых эфиров β -(*n*-алкоксифенил)- β -цианпропионовых кислот проводили по описанным методам [5,6]. Для гидролиза нитрильной группы мы воспользовались данными работы [7], сократив продолжительность реакции до 30 минут. Полученные амидокислоты превращались в соответствующие аминокислоты по Гофману.

Определение количественных соотношений изомерных аминокислот проводилось по денситометрическому методу, разработанному Беленьким и Нестеровым [8,9], и при их непосредственной помощи, за что приносим им свою благодарность.

Как и следовало ожидать, введение алкоксильной группы в *n*-положение фенильного кольца приводит к повышению доли β -амидокислот, что, по-видимому, является следствием +M-эффекта алкоксильного заместителя. Для исследованных ангидридов получены следующие соотношения α - и β -изомерных амидокислот:

CH_3 — α -изомер 34, β -изомер 60%; C_2H_5 — α -изомер 50, β -изомер 50%; C_2H_7 — α -изомер 39,6, β -изомер 60,4%.

Экспериментальная часть

β -(*n*-Алкоксифенил)- β -карбамидпропионовые кислоты. Смесь 0,005 моля β -(*n*-алкоксифенил)- β -цианпропионовой кислоты и 4,4 мл концентрированной соляной кислоты нагревалась при 50° в течение 30 минут. К концу нагревания выпадали кристаллы. После добавления 10 мл воды

и фильтрации, кристаллы промывались водой до нейтральной реакции. Чистота продуктов проверялась хроматографически на тонком закрепленном слое силикагеля КСК-гипса, с подвижной фазой—а) бутанол: аммиак (25%) (7:3), проявитель—бромкрезоловый пурпурный, б) фенол: ксилол: муравьиная кислота (12:28:5), проявитель—бромфеноловый синий (табл. 1).

Таблица 1

R	Выход. %	Т. пл., °C	R _f	
			а	б
CH ₃	96	164—165	0,32	0,33
C ₂ H ₅	77	176—177	0,37	0,30
C ₃ H ₇	90	149—150	0,39	0,35

β-п-Алкоксифенил-β-аминопропионовые кислоты. К холодному раствору (0—5°) 5,05 г (0,09 моля) едкого кали в 45 мл дистиллированной воды прибавлялось 1,6 г (0,5 мл, 0,01 моля) брома. Раствор охлаждался до 0°. Затем добавлялось 0,01 моля β-(п-алкоксифенил)-β-карбамидопропионовой кислоты. После нагревания при 55—60° в течение 4 часов и стоянии в течение ночи при комнатной температуре смесь подкислялась концентрированной соляной кислотой. При уменьшенном давлении смесь выпаривалась на водяной бане досуха. Остаток обрабатывался 20 мл 95%-ного этанола, нерастворившийся бромистый калий отфильтровывался и промывался холодным этанолом. Фильтрат выпаривался досуха при уменьшенном давлении, остаток снова экстрагировался 20 мл 95%-ного этанола. Полученный раствор вновь выпаривался, остаток растворялся в 20 мл дистиллированной воды, экстрагировался дважды эфиром. Из водного остатка после фильтрации с углем и нейтрализации 3%-ным аммиаком, выделялись кристаллы аминокислоты. Чистота аминокислот проверялась хроматографически (табл. 2) Хроматография проводилась на закрепленном слое силикагеля КСК с подвижной фазой—бутанол, насыщенный 3%-ным аммиаком (3:1), проявитель—2%-ный нингидрин в бутаноле.

Гидрохлориды аминокислот. К 0,4 г аминокислоты в 20 мл абсолютного эфира прибавлялся по каплям, при охлаждении водой, эфирный раствор сухого хлористого водорода до кислой реакции (рН 2—3). Выделившийся гидрохлорид при стоянии в течение 2—3 часов, закристаллизовывался. Перекристаллизация из смеси этанол—эфир, выходы почти количественные, т. пл. выше 240° (табл. 2).

Таблица 2

R	Выход, %	Молекулярная формула	R_f	А н а л и з, %			
				Cl ⁻ в гидрохлориде		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃ I	68,8	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	0,54	15,28	15,32	6,94	7,17
CH ₃ I и II	91,0	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	0,45; 0,54	14,94	15,32	6,80	7,17
C ₂ H ₅ I	70,5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	0,63	14,27	14,44	6,29	6,69
C ₂ H ₅ I и II	99,0	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	0,53; 0,63	14,93	14,44	6,47	6,69
C ₃ H ₇ I	53,0	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	0,58	13,51	13,66	5,89	6,27
C ₃ H ₇ I и II	56,0	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	0,49; 0,58	13,60	13,66	6,59	6,27

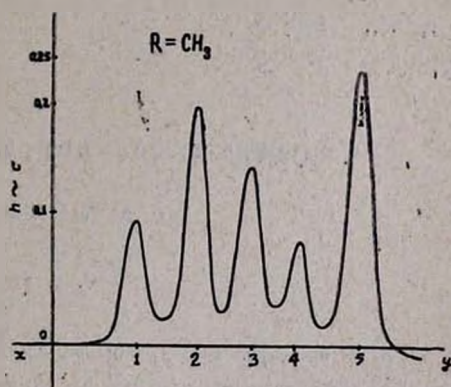
Количественный анализ аминокислот, полученных из ангидридов через амидокислоты. Измерения проводились по денситометрическому методу [8,9]. При сравнении пиков диаграмм веществ известной и неизвестной концентрации найдены следующие соотношения:

Для CH₃O — радикала (рис. 1).

0,1—2·10⁻⁶, $x = 1,7 \cdot 10^{-6}$ г/л

0,085 — x

Рис. 1. Денситометрические кривые хроматографических пятен β-метоксифенил-β-аминопропионовой кислоты (в г/л): 1—2·10⁻⁶; 2—4·10⁻⁶; 3—10·10⁻⁶; 4—5·10⁻⁶; 5—6·10⁻⁶ (* — 1 в смеси).



Количество β-метоксифенил-β-аминопропионовой кислоты составляет 1,7·10⁻⁶, а другого изомера — 3,3·10⁻⁶, так как общее количество смеси — 5·10⁻⁶ г/л.

Для C₂H₅O — радикала (рис. 2).

0,09—2·10⁻⁶, $x = 2,5 \cdot 10^{-6}$ г/л,

0,112 — x

Количество β -этоксифенил- β -аминопропионовой кислоты составляет $2,5 \cdot 10^{-6}$, а другого изомера — $2,5 \cdot 10^{-6}$, так как общее количество смеси $5 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Для C_6H_5O — радикала (рис. 3).

$0,083 - 2 \cdot 10^{-6}$, $x = 1,98 \cdot 10^{-6}$ г/л

$0,08 - x$

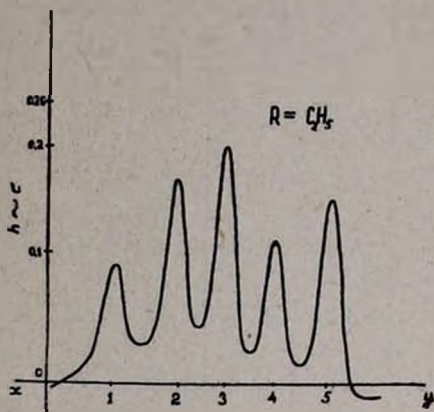


Рис. 2. Денситометрические кривые хроматографических пятен β -этоксифенил- β -аминопропионовой кислоты (в г/л): 1 — $2 \cdot 10^{-6}$; 2 — $4 \cdot 10^{-6}$; 3 — $10 \cdot 10^{-6}$; 4 — $5 \cdot 10^{-6}$; 5 — $6 \cdot 10^{-6}$ (* — I в смеси).

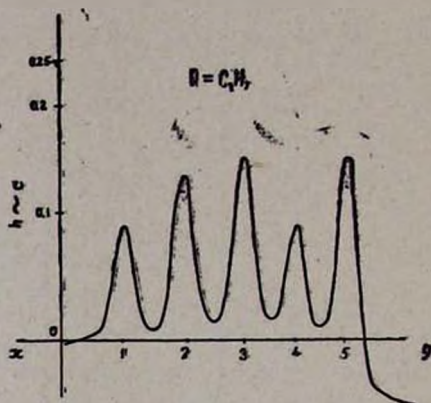


Рис. 3. Денситометрические кривые хроматографических пятен β -пропоксифенил- β -аминопропионовой кислоты (в г/л): 1 — $2 \cdot 10^{-6}$; 2 — $4 \cdot 10^{-6}$; 3 — $10 \cdot 10^{-6}$; 4 — $5 \cdot 10^{-6}$; 5 — $6 \cdot 10^{-6}$ (* — I в смеси).

Количество β -пропоксифенил- β -аминопропионовой кислоты составляет $1,98 \cdot 10^{-6}$, а другого изомера — $3,02 \cdot 10^{-6}$, так как общее количество смеси — $5 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Պ-ԱԼԿՈԲՍԻՅԵՆԻԼՍԱԹԱԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ԱՄՈՆՈԼԻԶ

Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է α -պ-ալկոբախաթաթթուների անհիդրիդների և ամոնիակի փոխազդման ռեակցիան՝ կախված ալկիլ խմբի մեծությունից:

Որակական և քանակական տրոշման համար նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայով լինչպես խառնուրդները, այնպես էլ առանձին իզոմեր ամինաթթուները վերածվել են համապատասխան ամինաթթուների:

Ուսումնասիրության արդյունքները ցույց տվեցին, որ ալկոբախ խմբի +M էֆեկտի շնորհիվ մեծանում է առաջացող β -իզոմերի քանակը:

AMMONOLYSIS OF *p*-ALKOXYPHENYLSUCCINIC ACID ANHYDRIDES

S. A. AVETISSIAN and H. L. MNJOYAN

The interaction between α -*p*-alkoxysuccinic acid anhydrides and ammonia has been investigated.

For qualitative and quantitative determination purposes by fine layer chromatography the mixture of the isomeric acid amides, as well as each isomer separately, were converted to the corresponding aminoacides.

The results of the investigation reveal an increase in the amount of the β -isomer due to the +M effect of the alkoxy group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Anschutz, Lieb. Ann., 354, 117 (1907).
2. B. H. Chase, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1952, 553.
3. A. Foucand, Bull. Soc. Chem. France, 1963, (4), 873.
4. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим., ж., 23, 354 (1970).
5. C. F. H. Allen, H. B. Johnson, "Organic syntheses" Col. vol. IV, 1963, p. 804 [C. A., 45, 136b].
6. S. Wideqvist, Arkiv. Kemi Mineral. Geol. 26A, № 16, 4 (1948).
7. W. Wenner, J. Org. Chem., 15, 548 (1950).
8. В. В. Нестеров, Б. Г. Беленький, Л. Г. Сениютенкова, Биохимия. 34, 824 (1969).
9. В. В. Нестеров, Б. Г. Беленький, Биохимия 33, 537 (1958).
10. Х. Кларк, Л. Бэр, Синтезы орг. преп. ИЛ М., 1949, т. 2, стр. 20.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛИДОНОВ

С. В. АРАКЕЛЯН, С. М. АКОПЯН, С. Г. ТИТАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1971 г.

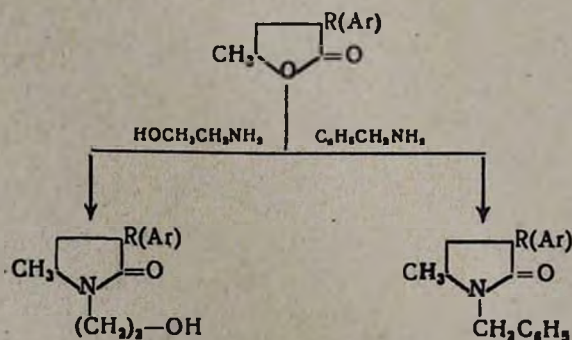
Взаимодействием α -алкил(арил)- γ -валеролактонов с коламином и бензиламином получены β -алкил(арил)- δ -метил-N-оксиэтил(бензил)пирролидоны с высокими выходами.

Табл. 3, библиограф. ссылок 11.

В литературе имеются многочисленные данные о физиологической активности замещенных пирролидонов, а также об их применении в качестве селективных растворителей [1,2,3], инсектицидов [4] и как исходных веществ для получения лекарственных препаратов [5,6,7,8].

В нашей предыдущей статье было описано получение α -алкил-N-(β -аминоэтил) и α -алкил-N-(ω -аминогексил)- γ -валеролактонов [9]. Другими авторами была изучена реакция γ -валеролактона с коламином [10, 21] и некоторых насыщенных и ненасыщенных лактонов с бензиламином [8].

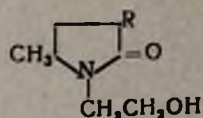
В этой статье описывается синтез β -алкил(арил)- δ -метил-N-оксиэтил(бензил)пирролидонов взаимодействием α -алкил(арил)- γ -валеролактонов с коламином и бензиламином в 1:1 мольных соотношениях, по схеме:



Реакция проводилась в среде кипящего абсолютного толуола до прекращения выделения воды.

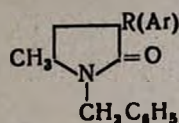
Некоторые пирролидоны, полученные из коламина, идентифицированы в виде пикратов и бензоатов (табл. 1).

Таблица 1



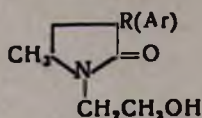
R	П и к р а т ы				Б е н з о а т ы			
	молекулярная формула	т. пл., °C	N %		молекулярная формула	т. пл., °C	N %	
			вычислено	найденно			вычислено	найденно
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ N ₄	151	14	13,77	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	115	5,09	4,74
C ₃ H ₇	—	—	—	—	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	89	4,84	4,73
C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₂ O ₂ N ₄	156	13,08	13,60	C ₁₈ H ₂₅ O ₂ N	103	4,62	4,49
C ₅ H ₁₁	—	—	—	—	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ N	111	4,41	4,18
изо-C ₅ H ₁₁	—	—	—	—	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ N	107	4,41	4,15
C ₆ H ₁₃	C ₁₉ H ₂₄ O ₂ N ₄	158	12,28	12,59	C ₂₀ H ₂₉ O ₂ N	118	4,22	3,88
C ₇ H ₁₅	C ₂₂ H ₃₄ O ₂ N ₄	163	11,24	11,00	C ₂₂ H ₃₅ O ₂ N	121	3,75	3,38
C ₁₀ H ₂₁	C ₂₃ H ₃₆ O ₂ N ₄	167	10,93	10,55	C ₂₄ H ₃₇ O ₂ N	119	3,61	3,31

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	% N		Растворитель перекристаллизации
							вычислено	найденно	
C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₁₉ ON	90		145—149/5	1,5108	0,9929	6,45	6,64	Петролейный эфир
C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₁ ON	80	54				6,06	5,68	
изо-C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₁ ON	95	95				6,06	5,94	
C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₃ ON	90					5,71	5,58	Петролейный эфир
C ₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₂₅ ON	71	62	157—161/5	1,4898	0,9526	5,40	5,20	
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₂₅ ON	57	63				5,40	5,16	
C ₆ H ₁₃	C ₁₈ H ₂₇ ON	90	61				5,12	4,99	Изопропиловый спирт
C ₇ H ₁₅	C ₁₉ H ₂₉ ON	71		158/2	1,4530	0,8811	4,87	3,98	
C ₉ H ₁₉	C ₂₁ H ₃₃ ON	60		193—197/4	1,4950	0,9424	4,44	4,04	
C ₁₀ H ₂₁	C ₂₂ H ₃₅ ON	78	81				4,25	4,05	Толуол
C ₈ H ₅	C ₁₇ H ₁₉ ON	88	84				6,82	6,21	Толуол
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₉ H ₂₁ ON	93	86				5,01	4,72	Изопропиловый спирт

Таблица 3



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N %		Растворитель перекристаллизации
							вычислено	найдено	
C_2H_5	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	63		141—145/3	1,4780	1,045	8,18	8,13	Изопропиловый спирт
C_3H_7	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$	85	67				7,51	6,97	
C_4H_9	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$	70		197—201/5	1,4581	0,9530			
				207—211/5	1,4490	0,9451	7,03	7,00	
C_5H_{11}	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$	90		200—204/5	1,4510	0,9532	6,57	6,29	
изо- C_5H_{11}	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$	90					6,57	6,12	Изопропиловый спирт
C_6H_{13}	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$	70	56				6,16	6,53	
C_7H_{15}	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$	63,7		215—218/6	1,4549	0,8012			
							5,80	5,82	Толуол
C_8H_{17}	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$	87	74				5,01	5,03	
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$	85	79				4,94	4,64	Толуол
C_6H_5	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	55	103	155—162/7	1,5328	1,1425	6,39	6,11	Бензол
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$	67					6,00	5,83	

Экспериментальная часть

β -Алкил(арил)- δ -метил-N-оксипропил(бензил)-пирролидоны. Смесь 30 мл абсолютного толуола, 0,01 моля коламина (или бензиламина) и 0,01 моля α -алкил(арил)- γ -валеролактона нагревается до прекращения выделения воды.

После отгонки толуола под уменьшенным давлением кристаллический остаток отфильтровывается, а жидкий—перегоняется (табл. 2,3).

ՄԻ ՔԱՆԻ N-ՏԵՂԱԿԱՎԱՎԱՄ ՊԻՐՈՂԻԴՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՍՈՔՅԱՆ, Ս. Հ. ՏԻՏԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ α -ալկիլ(արիլ)- γ -վալերալակտոնները կուամինի և բենզիլկուամինի հետ բացարձակ տոդոսդի միջափայրում բարձր ելքերով առաջացնում են β -ալկիլ(արիլ)- δ -մեթիլ-N-օքսիէթիլ(բենզիլ)-պիրոլիդոններ՝ հիմնականում բյուրեղական նյութեր։ Այս պիրոլիդոններից մի քանիսը բնութագրված են արկղատների և բենզոատների վիճակում։

SYNTHESIS OF SOME N-SUBSTITUTED PYRROLIDONES

S. V. ARAKELIAN, S. M. HAKOPIAN, S. H. TITANIAN and M. T. DANGHIAN

It has been shown that Interaction of α -alkyl- γ -valerolactones with ethanolamine or benzylamine produces high yields of β -alkyl(aryl)- δ -methyl-N-oxyethyl(benzyl)-pyrrolidones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бельг пат., 450344 (1943); [С. А., 24, 210 (1948)].
2. Франц. пат., 143919 (1966); [РЖХим., 1967, 104Н76].
3. Герм. пат., 1137517 (1961); [С. А., 59, 6176 (1963)].
4. Пат. США, 3294795 (1966); [С. А., 68, 55515 (1967)].
5. Пат. США, 2961798 (1960); [С. А., 55, 4871 (1961)].
6. E. H. Gans, T. Higuchi, J. Am. Pharm. Assoc., 46, 458 (1957); [С. А., 51, 17103 (1957)].
7. N. Reppe, Mitarbeiten. Ann. chim., 596, 176 (1955).
8. J. Bryan Jones, Joka, J. Can. Chem., 44, 1059 (1966).
9. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, М. Т. Данчян, Уч. зап. ЕГУ (в печати).
10. B. Puetzer, L. Katz, L. Horwitz. J. Am. Chem. Soc., 74, 4959 (1952).
11. R. Bacskai, Acta chim. Acad. sci. Hungar., 191 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.062+546.28+546.621

ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ГЛИНОЗЕМА
 И КРЕМНЕЗЕМА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Л. Б. БАГДАСАРЯН

Армянский научно-исследовательский институт
 стройматериалов и сооружений (Ереван)

Поступило 6 VII 1971

Приведены результаты исследований активных минеральных добавок вулканического происхождения месторождений Армянской ССР к вяжущим веществам.

Исследованы литондная, ириндская и анийская пемзы, перлит, обсидиан, две разновидности джрвежского туфа (черный и кирпично-красный), вулканический шлак, трасс, арктикский туф и базальт.

Дается рекомендация для дополнения действующего ГОСТ 6269—63.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

С целью изучения и классификации активных минеральных добавок к вяжущим веществам вулканического происхождения месторождений Армянской ССР нами исследованы следующие породы: литондная, ириндская и анийская пемзы, перлит, обсидиан, две разновидности джрвежского туфа (черный и кирпично-красный), вулканический шлак, трасс, арктикский туф и базальт.

Необходимость этого изучения вызвана тем, что стандартные химические определения активности, разработанные применительно к добавкам осадочного происхождения, не выявляют истинной активности изучаемых добавок. Этим и объясняется тот факт, что некоторые добавки, показывая низкую активность при стандартных химических испытаниях, на практике обеспечивают достаточно высокие свойства пуццоланизированных ими цементов.

Если в применяемых в цементной промышленности добавках осадочного происхождения активной составляющей является аморфный кремнезем, то в добавках вулканического происхождения это—реакционноспособные кремнезем и глинозем, которые входят в состав нерасстеклованной алюмосиликатной составляющей этих пород.

При определении активности изучаемых добавок пятикратным выщелачиванием 5%-ным раствором соды фактически определяется растворимый кремнезем [1]. Однако, как показали наши исследования, количество реакционноспособного кремнезема гораздо больше, чем количество растворимой SiO_2 , определенной этим методом.

Методики для определения растворимого глинозема в добавках вулканического происхождения, в сущности, нет. Рекомендуемый ГОСТом [2] метод определения растворимого глинозема в глинках, как показали полученные нами данные, к добавкам вулканического происхождения неприменим, так как при определении этим методом получаются очень заниженные количества растворимого глинозема.

В табл. 1 для получения сравнительных характеристик приведено содержание растворимого кремнезема, определенного методом пятикратного выщелачивания раствором соды, и растворимого глинозема, определенного методом, разработанным для глин.

Таблица 1

Наименование добавок	Содержание, %	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Пемза литонная лусаванская	2,82	0,54
Пемза ириндская	2,24	1,82
Пемза анийская	2,24	1,74
Перлит арзакский	2,33	0,36
Обсидиан арагакский	2,53	0,63
Туф джрвежский (кирпично-красный)	2,08	1,61
Туф джрвежский (черный)	2,11	1,41
Вулканический шлак кармашенский	2,16	1,54
Трасс тохлуджинский	1,84	сл.
Туф арктический	1,75	1,67
Базальт паракарский	1,18	0,80

Методом [3], основанным на нерастворимости в холодной соляной кислоте (уд. вес 1,12) вулканических добавок и разлагаемости в ней новообразований (продуктов реакции с известью), определены действительные количества реакционноспособных кремнезема и глинозема.

Были изготовлены образцы из смесей—известь: добавка, 30:70. Исследование проводилось на образцах 6- и 12-месячных возрастов (твердение в воздушно-влажных условиях), а также на образцах недельного хранения в воздушно-влажных условиях, подвергшихся пропарке в течение 3 суток и запарке в автоклаве при 8 атм (3 цикла).

В табл. 2 приводятся результаты этого исследования (данные по Fe₂O₃ не показаны; как и следовало ожидать, растворимость Fe₂O₃ почти не изменяется после взаимодействия с известью).

Из табл. 2 видно, что количество реакционноспособных SiO₂ и Al₂O₃ действительно значительно больше, чем количества, приведенные в табл. 1.

Результаты определения активности изучаемых добавок, полученные при помощи наиболее достоверного метода, каким являются физико-механические испытания в смеси с портландцементом и известью [1],

позволили расположить изучаемые добавки в следующий ряд по степени падения активности: литонидная и ириндская пемзы, перлит, обсидиан, джрвежские туфы, анийская пемза, вулканический шлак, трасс, арктикский туф, базальт.

Таблица 2

Наименование добавок	Переход SiO_2 и Al_2O_3 в раствор HCl (удельный вес 1,12) в % от их содержания в породе									
	добавка (чистая)		смесь извести и добавки (30:70)							
			пропарка		запарка		6 месяцев		12 месяцев	
	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
Пемза литонидная лусаванская	0,19	0,79	13,06	3,78	29,41	9,30	10,80	2,42	11,76	2,62
Пемза ириндская	0,36	0,48	14,49	4,13	27,39	8,30	8,15	2,72	8,35	2,61
Перлит арагацкий	0,14	0,42	12,20	2,29	25,95	6,54	6,15	1,88	7,13	1,92
Обсидиан арагацкий	0,30	0,68	10,80	2,18	24,22	4,94	6,57	1,37	6,96	1,45
Туф джрвежский, кирпично-красный	0,24	0,31	12,29	3,68	23,49	8,68	5,37	1,16	5,36	1,84
Туф джрвежский, черный	0,26	0,43	12,99	3,32	23,69	7,69	6,76	1,72	7,15	1,91
Пемза анийская	0,20	0,15	14,60	4,43	30,06	9,66	9,58	3,86	9,54	3,52
Вулканический шлак кармрашенский	0,28	0,32	13,71	4,77	29,73	10,94	12,80	3,93	12,54	4,39
Трасс тохлуджинский	0,29	2,19	12,39	5,06	27,93	13,76	10,11	4,55	10,02	4,78
Туф арктиксий	0,10	0,26	6,73	1,23	20,73	5,84	1,11	0,16	1,72	0,22
Базальт паракарский	1,02	0,90	7,96	2,31	22,98	5,05	2,81	1,31	2,89	1,51

Данные табл. 2 показывают, что существует определенная связь между количеством вступивших в реакцию с известью SiO_2 и Al_2O_3 и прочностными характеристиками, но в то же время, у перлита и обсидиана выявляются более высокие механические прочности, чем например, у трасса, хотя по количеству новообразований должно было быть наоборот. Этот факт подтверждает существующее в литературе мнение о том, что при твердении известково-песчаных смесей, помимо химического взаимодействия извести с SiO_2 и Al_2O_3 , имеют место и физические явления, положительно влияющие на механическую прочность образцов.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют констатировать следующее: предложенный метод химического определения активности добавок вулканического происхождения следует считать более достоверным, чем общепринятый. Поэтому следует существующий ГОСТ 6269—63 [2] дополнить этим методом применительно к пропаренным образцам, что позволит давать правильную оценку активности добавок в наиболее короткий срок (15 суток).

Методика определения реакционноспособных SiO_2 и Al_2O_3 следующая.

Добавка и известь раздельно измельчаются до удельной поверхности $7000 \text{ см}^2/\text{г}$ (по Товарову). Изготовленные образцы (кубики $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$) из 30% гидратной извести и 70% добавки после недельного хранения в воздушно-влажных условиях подвергаются термической обработке в безнапорной пропарочной камере в течение 72 часов. После измельчения 1,5 г образца интенсивно перемешиваются мешалкой в течение 10 мин в 100 мл соляной кислоты (удельный вес—1,12, температура— 20°); в фильтрате определяются SiO_2 и Al_2O_3 в процентах к исходному весу прокаленной добавки.

ԱՆՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԱԿՏԻՎ
ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Լ. Բ. ԲԱԴԴԱՍԱՐԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հայաստանի միներալային ակտիվ հավելույթների ուսումնասիրման և դասակարգման նպատակով հետազոտված են հետևյալ ապարները. լիտոիդալին, Անիի և Իրինդի պեմզաները, պեռլիտը և օքսիդիանը, Զրվեծի տուֆի երկու տարատեսակները (սև և աղյուսակարմիր) հրաբխային խարամը, Արթիկի տուֆը և բազալտը:

Այս ուսումնասիրության անհրաժեշտությունը պայմանավորված է նրանով, որ ինչպես ցույց են տվել մեր հետազոտությունները, նույնպես քային ակտիվ հավելույթների համար մշակված ակտիվություն քիմիական տանդարտ որոշումներն փ հայտ չեն բերում հրաբխային ծագման հավելույթների փրական ակտիվությունը:

Ընդունված եղանակներով որոշված լուծվող SiO_2 -ի և Al_2O_3 -ի քանակությունները համեմատելով ռեակցիայի ընդունակ SiO_2 -ի և Al_2O_3 -ի իրական քանակությունների հետ (որոշված սառը $d=1,12 \text{ HCl}$ -ի մեջ հրաբխային հավելույթների լուծվելու և նրա մեջ կրի հետ փոխազդման հետևանքով առաջացած նոր միացությունների քայքայվելու տվյալները) համեզվում ենք, որ ընդունված եղանակով ստացված տվյալների արժեքներն ակնհայտորեն նվազ են:

Կատարված ուսումնասիրության արդյունքների համաձայն առաջարկվում է ԳՈՍՏ—6269—63-ը լրացնել հրաբխային հավելույթների ակտիվության որոշումով ըստ մեր մշակած մեթոդի՝ կիրառելով այն շտեմշտակված նմուշների համար:

CHEMICAL DETERMINATION OF ACTIVE ALUMINA AND SILICA IN ALUMOSILICATE SYSTEMS

L. B. BAGHDASSARIAN

The effect of various active volcanic minerals from Armenian SSR deposits as admixtures in cements is described.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них, Промстройиздат, М., 1953.
2. ГОСТ 6269—63. «Активные минеральные добавки к вяжущим веществам».
3. Ф. М. Ли, Химия цемента и бетона, Госстройиздат, М., 1961.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.581.2

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXVI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
 3-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

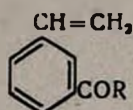
Г. М. ПОГОСЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 X 1971

Производные 3-винилбензойной кислоты до сих пор почти неизучены. В литературе имеются сведения лишь о синтезе ее незамещенного амида путем неполного омыления 3-цианстирола [1].

Таблица



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм; т. пл., °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
Cl	73,1	71/7	1,1802	1,5814	C ₉ H ₇ ClO	64,87	4,34	21,61*	64,88	4,23	21,28*
OCH ₃	71,7	71—73/2,5	1,0864	1,5462	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	73,93	6,43	—	74,11	6,21	—
OC ₂ H ₅	70,4	108—109/2,5	1,0131	1,5243	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	76,30	8,10	—	76,43	7,89	—
OC ₃ H ₇	70,0	128—129/2,5	1,1263	1,5921	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	80,17	5,59	—	80,33	5,39	—
NH ₂	82,0	132—133	—	—	C ₉ H ₇ NO	73,25	6,18	9,64	73,45	6,16	9,51
NHCH ₃	75,2	41—42	—	—	C ₁₀ H ₁₁ NO	74,78	6,98	8,98	74,50	6,87	8,68
NHC ₂ H ₅	73,4	143—144/2,5	1,0579	1,5588	C ₁₃ H ₁₇ NO	76,70	8,35	7,02	76,87	8,40	6,88
N(CH ₃) ₂	76,7	118—119/2,5	1,0807	1,5689	C ₁₁ H ₁₃ NO	76,76	7,75	7,83	75,40	7,47	7,99
NHC ₄ H ₉	80,8	104—105	—	—	C ₁₃ H ₁₃ NO	80,72	5,90	6,25	80,69	5,86	6,27

* Данные анализа на хлор.

С целью восполнения этого пробела в настоящей работе осуществлен синтез некоторых производных 3-винилбензойной кислоты. Исходная кислота получена из 3-бромстирола по реакции Гриньяра действием твердой углекислоты [2]. Полученную 3-винилбензойную кислоту (выход

83%) превращали с помощью хлористого тионила в хлорангидрид, из которого синтезировали соответствующие эфирные и амидные производные. Методика получения метилового, бутилового и фенилового эфиров, а также амида. N-метил-, N-бутил-, N,N-диметил- и N-фениламидов 3-винилбензойной кислоты аналогична получению соответствующих производных из хлорангидридов 2- и 4-винилбензойных кислот, описанных нами ранее [3,4].

Выходы, физико-химические свойства и данные элементарного анализа полученных производных 3-винилбензойной кислоты приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Matsui, J. Soc. chem. Ind., Japan, 46, Suppl. binding, 46, 126 (1943).
2. W. F. Dale, L. Starr, Ch. W. Strobel, J. Org. Chem., 26, 2225 (1961).
3. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc., 67, 2250 (1945); 68, 2106 (1946).
Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 760; Н. А. Андрова, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 32, 2267 (1962); Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацюян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 418, 421 (1965).
4. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапегян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 139 (1970); Высокомолекуляр. соед. 6, 463 (1970).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕВОМИЦЕТИНА

А. Л. МНДЖОЯН¹, Ш. Л. МНДЖОЯН и В. В. ДАБАЕВА

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

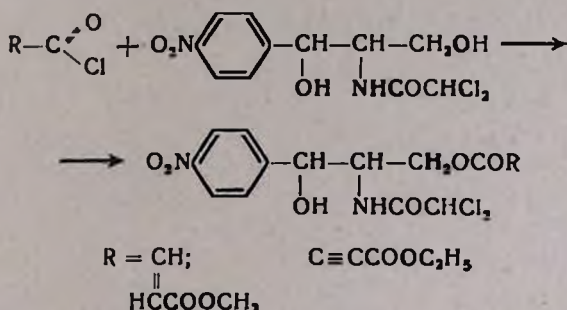
Поступило 30 XII 1971

Налецин—натриевая соль гемисукцината левомицетина; хорошо растворяется в воде, менее токсичен, чем левомицетин.

С целью изучения влияния кратных связей на биологические свойства налецина синтезированы производные малеиновой, фумаровой и ацетилендикарбоновой кислот с левомицетином.

Из них малеинат получен взаимодействием малеинового ангидрида с левомицетином в этилацетате при нагревании 35—40° [1] и дальнейшим превращением в натриевую соль.

Синтез производных фумаровой и ацетилендикарбоновой кислот осуществлен согласно схеме:



Хлорангидрид метилового эфира фумаровой кислоты получен по прописям [2,3]. Аналогично получен хлорангидрид моноэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты.

После конденсации [4] хлорангидрида монометилового эфира фумаровой кислоты с левомицетином получается стекловидная масса, которую не удалось перегнать и закристаллизовать. Продукт, полученный из хлорангидрида монометилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты, получается в виде кристаллов светло-желтого цвета, растворимых в воде.

Полученные производные переведены в натриевые соли и переданы на биологическое исследование.

Экспериментальная часть

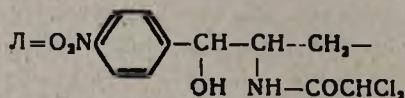
Моноэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты. 3 г (0,017 моля) диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты растворяют в 3 мл абсолютного эфира и добавляют раствор 1,2 г (0,03 моля) едкого натра в 28,5 мл этилового спирта—осаждается моноэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты. Выпавшую соль отфильтровывают, высушивают, растворяют в возможно малом количестве воды и подкисляют соляной кислотой. Полученный раствор экстрагируют эфиром, экстракт сушат безводным сульфатом магния. Получено 0,7 г (81,2%) вещества, т. кип. 85—86°/760 мм с разложением, что соответствует литературным данным [5].

Хлорангидрид моноэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Смесь 5 г (0,035 моля) моноэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты, 4,2 г (0,036 моля) хлористого тионила и 68 мл абсолютного бензола кипятят 8 часов на водяной бане. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила получается 3,5 г (63,2%) вещества с т. кип. 48—50°/142 мм. Найдено %: Cl 22,30. $C_6H_5O_2Cl$. Вычислено %: Cl 22,11.

Выходы и элементарный анализ натриевых солей полученных производных левомицетина приведены в таблице.

Таблица

Ф о р м у л ы	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %	
			N	
			найдено	вычислено
$L-OC(=O)-CH=CH-C(=O)ONa$	65,5	$C_{11}H_{13}N_2H_6Cl_2Na$	6,30	6,32
$L-OC(=O)-CH=NC(=O)ONa$	60,5	$C_{15}H_{13}N_2O_6Cl_2Na$	6,29	6,32
$L-OC(=O)-C\equiv C-C(=O)ONa$	59,5	$C_{15}H_{11}N_2O_6Cl_2Na$	6,38	6,34



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Verley, Fr. Bölsing, Ber., 34, 3354 (1901); Liebermann, Lieb. Ann., 331, 362 (1904).
2. Осипов, ЖРФХО, 11, 288 (1879).
3. H. Erlenmeyer, W. Schoentauer, Helv. Chim. Acta, 20, 1008 (1937).
4. «Препаративная органическая химия». Изд. ХЛ, М., 1959, стр. 355.
5. М. С. Дудкин, ЖОХ, 20, 1729 (1950).

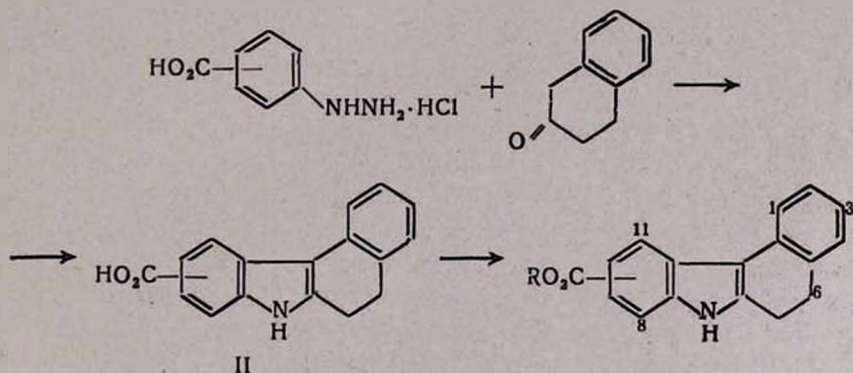
ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ИЗОМЕРНЫХ 5,6-ДИГИДРО-7Н-БЕНДО(с)-КАРБАЗОЛ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д. А. АВАНЕСОВА, А. Г. МУСАЕЛЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 8 XII 1971

В предыдущем сообщении [1] были описаны диалкиламиноэтиловые эфиры 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот. В продолжение этого исследования синтезированы описываемые ниже аминоэфиры изомерных 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (I), полученные с целью изучения их биологических свойств. Кислоты I синтезированы следующим путем:



III. R=C₂H₅ I. R=CH₂CH₂NR₂

Фишеровская конденсация β-тетралона с фенилгидразином происходит, как показал Гиги [2], то метиленовой группе положения-1. Следовательно, продукты конденсации β-тетралона с гидроклоридами изомерных карбоксифенилгидразинов должны иметь строение ангулярных бензо(с)карбазолов (II).

В отличие от кислот II, полученных из о- и л-карбоксифенилгидразинов, оказавшихся индивидуальными веществами, соединение II, полученное из м-карбоксифенилгидразина, как и следовало ожидать, образовалось в виде смеси двух изомерных кислот; изомеры, обнаруженные

ТСХ, не были разделены. Судя по относительной интенсивности пятен, один из изомеров имелся в незначительном количестве. После этерификации смеси изомеров очищенный перекристаллизацией эфир III оказался хроматографически индивидуальным веществом; изомер, имевшийся в малом количестве, был удален.

Коллар и Плант [3] показали, что продукт фишеровской конденсации циклогексанона с *м*-карбоксифенилгидразином на 72,7% состоит из 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-7-карбоновой кислоты, образовавшейся в результате циклизации промежуточного фенилгидразона в *пара* положении к карбоксильной группе; продукт циклизации в *орто* положении—1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-5-карбоновая кислота составляла только 27,2% смеси. Поэтому для основного изомера, полученного из *м*-карбоксифенилгидразина, нами принято строение 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-9-карбоновой кислоты (II, 9—CO₂H).

Строение кислот II, вытекающее из способа их получения, подтверждает подобие их УФ спектров поглощения спектру 2-метил-3-фенилиндола [4], содержащего тот же хромофор.

Этерификацией изомерных кислот II получены их этиловые эфиры III, а перэтерификацией последних в присутствии каталитических количеств натрия—аминоэфиры I.

О результатах изучения биологических свойств соединений I будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

5,6-Дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновые кислоты (II). Смесь 12 г (0,082 моля) β-тетралона, 13,5 г (0,082 моля) гидрохлорида карбоксифенилтидазина и 200 мл 10%-ной серной кислоты нагревалась с обратным холодильником на кипящей водяной бане 8—10 часов. После охлаждения реакционная смесь разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром, эфирные вытяжки промывались водой и высушивались сернокислым натрием. При концентрировании эфирного раствора выпадал осадок кислоты, который после повторной кристаллизации из эфира получался в виде светло-кремовых кристаллов (табл. I).

В ИК спектрах изомерных кислот имелись поглощения в области 2500—2800 (COOH) и 3420 см⁻¹ (NH). Кривая УФ поглощения кислоты II (10-CO₂H) показана на рисунке; аналогичные кривые получены и для других изомеров кислот II.

Хроматограмма кислоты II, полученной конденсацией *м*-карбоксифенилтидазина с β-тетралоном (силикагель—типс, хлороформ—ацетон, 5:1, проявитель—пары йода) содержала два пятна с R_f 0,23 (слабо) и R_f 0,44 (интенсивно).

Этиловые эфиры 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (III). Смесь 2 г (0,007 моля) кислоты II, 100 мл безводного спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 10—12 часов. После отгонки примерно трети спирта остаток

сливался на 200 мл 5%-ного раствора щелочи. Выделившийся продукт экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался сернистым натрием. Осадок, выпадавший при концентрировании раствора, повторно перекристаллизовывался из эфира (табл. 1).

Таблица 1

II	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				най д е н о			в ы ч и с л е н о		
				C	H	N	C	H	N
8-CO ₂ H	37,5	268—270	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	78,10	5,30	5,11	77,40	4,94	5,32
9-CO ₂ H	61,9	220—223		77,65	5,00	5,42			
10-CO ₂ H	70,0	246—248		77,65	5,18	5,35			
III									
8-CO ₂ C ₂ H ₅	65,9	111—112	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	78,55	6,15	4,94	78,35	5,84	4,81
9-CO ₂ C ₂ H ₅	30,7	174—176		78,35	5,60	5,03			
10-CO ₂ C ₂ H ₅	95,0	213—215		78,11	5,80	4,72			

При хроматографировании эфира кислоты II, полученной из *m*-карбоксифенилгидразина (силикагель—гипс, хлороформ-ацетон, 10:1, проявитель—йод) получено одно пятно с R_f 0,52.

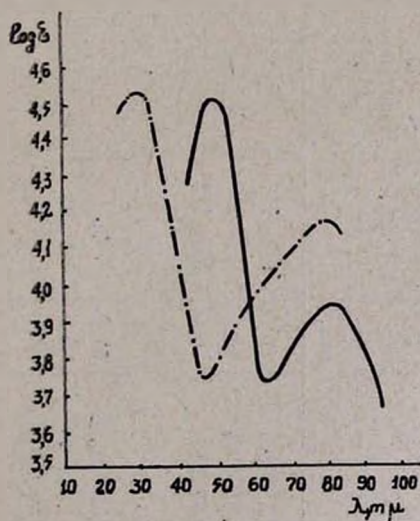


Рис.

Диалкиламиноэтиловые эфиры 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (1). Смесь 25 мл диалкиламиноэтанола и 60 мл сухого толуола кипятилась с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после че-

I	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
8-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	62,9	109—110	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂
8-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	63,0	97—99	
10-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	70,0	150—152	
8-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	51,2	76	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₂
9-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	70,0	88—90	
10-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	67,5	142—144	

Таблица 2

А н а л и з, %						Г и д р о х л о р и д		
най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °C	% хлора	
С	Н	N	С	Н	N		най- д е н о	в ы ч и с - л е н о
75,42	6,58	8,77	75,45	6,58	8,38	211—212	9,74	9,58
75,15	6,83	8,03				96—98	9,28	
74,98	6,72	7,98				220—223	9,18	
76,42	7,44	8,11	76,24	7,18	7,73	195—197	8,45	8,91
75,97	6,93	7,44				80—82	8,64	
76,58	7,51	7,43				244—246	8,89	

го прибавлялось 0,035 г (0,015 г-ат) натрия, 52 мл сухого толуола и 10 г (0,028 моля) эфира III. Кипячение смеси продолжалось 6—8 часов, после чего отгонялся толуол; остатки толуола и избыток диалкиламиноэтанола полностью удалялись при 40 мм остаточного давления. Остаток обрабатывался 5%-ным раствором едкого натра, растворялся в эфире, эфирный раствор промывался разбавленной соляной кислотой, солянокислый экстракт подщелачивался едким натром и экстрагировался эфиром. После концентрирования эфирного раствора выпадавший осадок перекристаллизовывался из эфира. Аминоэфиры I получались в виде кристаллов кремового цвета (см. табл. 2).

Гидрохлориды аминоэфиров I осаждались из эфирных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 23, 280 (1970).
2. E. Ghigl, Gazz. chim. Ital., 60, 194 (1930).
3. W. M. Collar, S. G. Plant, J. Chem. Soc., 1926, 808.
4. J. M. Bruce, F. K. Sutcliffe, J. Chem. Soc., 1957, 4789.

Հնգյանական և ֆիզիկական բիմբա

Չալրիկյան Հ. Հ., Մխիթարյան Ս. Լ., Բելլերյան Ն. Մ., Եղայան Ռ. Վ. — Գիրք-դին—արիթմետիկական և պիրիդին—մեթանոլ հալվելու թաների ներկայությունը դանդաղածուր բենզոլի դեքստրոզի հալուցված վիճակացեալստի պոլիմերացման կինետիկան	453
Փալադյան Ե. Ա., Նիսանյան Օ. Մ., Մանրաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ռեակցիոն ախթի մակերեսի ազդեցությունը ֆենոլի կուտակման կինետիկայի վրա բենզոլի ջերմային օքսիդացման սեակցիայում	458
Հակոբյան Ռ. Մ., Բելլերյան Ն. Մ., Չալրիկյան Հ. Հ. — Նաորերուսի մերդոյատի միցելների ազդեցությունը դեկիլմադինեթանոլի, էթիլդեթանոլմադինի և պերուլիֆատի միջև ընթացող սեակցիաների կինետիկայի վրա	463
Սաուպիչեկո Ռ. Ն., Միսյունի Է. Գ., Դավրյան Հ. Կ. — Ni—Al—Ag եռաբաղադրյալի ստացված թթվածնի վերականգնման կայուն կոմպոզիտի կառուցվածությունը հետազոտություն, II. Ni—Al—Ag սխառի հիմնալուսածման տառիմանը և կոմպոզիտի կառուցվածության ծակոակին կառուցվածքը	469
Նալբանդյան Լ. Վ., Լուկյանեկո Ն. Լ., Ալիս Ռ. Կ., Գևորգյան Գ. Ա. — Մի շարք մադինակետների առցման հաստատունը ֆենոլի հեա և նրանց կենսաբանական աղադրությունը	476

Անօրգանական և ամալիանիկ բիմբա

Բաբայան Հ. Գ., Դաբրինյան Հ. Մ. — 20°C-ում $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ համակարգերի լուծելիության դեքտրանների ուսումնասիրություն	482
Լեբեդեա Ս. Գ., Թառայան Վ. Մ., Հովսեփյան Ե. Ն. — Բյուրեղային մանուշակազույն ներկաշուրով սնդիկի(II) հալուցիաների կոմպոզիտի ախինների էքստրակցիան ծծմբաթթվային միջավայրից	488

Օրգանական բիմբա

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Հազարյան Հ. Յ., Բաբայան Ա. Թ. — β , γ -Ձնազեցած մադինների սինթեզ ու փոխադրումները, XII. β , γ -Ձնազեցած իմեր պարունակող երկրորդային մադինների փոխադրումը էլեկտրոֆիլ օլեֆինների հեա	494
Հարայան Հ. Ա., Հովսեփյան Թ. Ռ., Նիկոլաեա Ի. Ն. — 4-Ալկոքսիբենզիլադադրված բեզուլենիդների և սիմարեդինների սինթեզ	500
Պիրջանով Լ. Ե., Մարգարյան Է. Ա., Ազեկյան Ա. Ա. — Արիլալիլմադինների ածանցյալներ, IV. Մի ջանի սեղադրված ֆենիլէթիլմադինների սինթեզ	505
Ալիսաիյան Ս. Ա., Մնջայան Հ. Լ. — պ-Ալկոքսիբենզիլաթթվաների ախիդրիդների մադինիդ	513
Առաքելյան Յ. Վ., Հակոբյան Ս. Մ., Տիաեանյան Ս. Հ., Դաեղյան Մ. Տ. — Մի ջանի N-սեղադրված պերուլիդինների սինթեզ	518

Գիմիական սեխնալագիա

Բաղդասարյան Լ. Բ. — Ալլումաալիկաաային սխառնեթում ջիմիական եղանակով աղադր ալլումադինումի օքսիդի և սիլիկահոդի պարունակության որոշում	523
--	-----

Կառն հաղորդումներ

Պողոսյան Գ. Մ., Գրիգորյան Ս. Գ., Կարապետյան Տ. Գ., Մաեոյան Ս. Գ. — Սաբրուի ածանցյալները, XVI. 3-Վինիլբենզոական թթվի որոշ ածանցյալների սինթեզ	527
--	-----

ՄՇՂՈՅԱՆ Ա. Լ., ՄՇՂՈՅԱՆ Շ. Լ., Դաբախյան Վ. Վ. — Լեռնային շրջանում շերտերի ձևերի	529
Ավանեսյան Դ. Ա., Մանասյան Ա. Գ., Քաղեկյան Գ. Տ. — Իզոմեր 5,6-դիէթեր-7H- բենզո(с)-կարբազոլ-կարբոնաթթվի զիսկիւմիդինէթիլ էթերներ	531

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Շալտյկյան Օ. Ա., Մխիտարյան Շ. Լ., Բեյլերյան Ն. Մ., Եզոյան Ր. Վ. — Кинетика полимеризации винилацетата в массе, инициированной перекисью бензонилла с добавками пиридин—триэтанолламин и пиридин—метанол	453
Սոլադյան Ե. Ա., Ուսանյան Օ. Մ., Մանասյան Ա. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Влияние поверхности реакционного сосуда на кинетику накопления фенола в реакции термического окисления бензола	458
Առոյան Ր. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Շալտյկյան Օ. Ա. — Влияние мицелл эмульгатора на кинетику реакции персульфата калия с диэтиламиноэтанолом и этилдиэтанолламином в водных средах	463
Տրուպիչենկո Ր. Ն., Միսյոկ Յ. Գ., Դաւթյան Օ. Կ. — Исследование устойчивых скелетных катализаторов, полученных на основе тройных систем Ni—Al—Ag, для электровосстановления кислорода. II. Степень выщелачивания системы Ni—Al—Ag и пористая структура скелетных катализаторов	469
Ճախճյան Լ. Վ., Լուկյանենկո Ն. Լ., Ալիև Ր. Կ., Դեւորյան Դ. Ա. — Константы ассоциации некоторых аминокетонов с фенолом и их биологическая активность	476

Неорганическая и аналитическая химия

Բաբայան Դ. Գ., Դարբինյան Դ. Մ. — Исследование диаграмм растворимости систем $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°	482
Լեբեդեւա Շ. Ս., Դարյան Վ. Մ., Օւսեպյան Ե. Ն. — Экстракция галогидных комплексных анионов ртути(II) кристаллическим фиолетовым из сернокислой среды	488

Органическая химия

Մարտիրոսյան Դ. Դ., Կազարյան Ա. Շ., Բաբայան Ա. Դ. — Синтез и превращения β,γ-непредельных аминов. XII. Взаимодействие вторичных аминов, содержащих β,γ-непредельную группу, с электрофильными олефинами	494
Արոյան Ա. Ա., Օւսեպյան Դ. Ր., Նիկոլաևա Ն. Ն. — Синтез 4-алкоксибензилзамещенных бигуанидов и симм-триазинов	500
Սիրճճյան Լ. Ս., Մարկարյան Յ. Ա., Ագեկյան Ա. Ա. — Производные арилалкиламинов. IV. Синтез некоторых замещенных фенилэтиламинов	505
Աւետիսյան Շ. Ա., Միկճոյան Օ. Լ. — Аммонолиз ангидридов п-алкоксифенилпиртарных кислот	512
Արաքելյան Շ. Վ., Առոյան Շ. Մ., Դիմանյան Շ. Դ., Դանյան Մ. Դ. — Синтез некоторых N-замещенных пирролидонов	518

Химическая технология

Բաղդասարյան Լ. Բ. — Химическое определение активных глинозема и кремнезема в алюмосиликатных системах	522
---	-----

<i>Погосян Г. М., Григорян С. Г., Карапетян Т. Г., Мацюк С. Г.</i> — Производные стирола. XXVI. Синтез некоторых производных 3-винилбензойной кислоты	527
Мнджоян А. Л. , <i>Мнджоян Ш. Л., Дабаева В. В.</i> — Синтез новых производных левомецитина	529
<i>Аванесова Д. А., Мусаелян А. Г., Тапеевоян Г. Т.</i> — Диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот	531

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Chaltiklan H. H. , <i>Mkhitarian S. L., Beylerian N. M., Yeghoyan R. V.</i> — Kinetics of Vinyl Acetate Bulk Polymerization Initiated by Benzyl Peroxide in the Presence of Pyridine-Triethanolamine and Pyridine-Methanol Mixtures	453
<i>Poladian E. A., Niazian O. M., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.</i> — The Influence of the Reactor Surface on the Phenol Accumulation Kinetics in the Reaction of Thermic Oxidation of Benzene	458
<i>Hakopian R. M., Beylerian N. M.</i> , Chaltiklan H. H. — The Influence of Detergent Micelles on the Kinetics of the Reactions of Potassium Persulphate with Diethylaminoethanol and Ethyldiethanolamine in Aqueous Media	463
<i>Stupichenko R. N.</i> , Misyuk E. G. , <i>Davtian O. K.</i> — Stable Skeleton Catalysts for the Electroreduction of Oxygen Prepared on the Basis Ni—Al—Ag Tertiary System. II. The Degree of Basic Extraction of Ni—Al—Ag System and the Porous Structure of Skeleton Catalysts	469
<i>Khazhakian L. V., Lukyanenko N. L., Aliev R. K., Gevorkian G. A.</i> — Association Constants of Some Aminoketones with Phenol and Their Biological Activity	476

Unorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan H. G., Darbinian H. M.</i> — Solubility Diagrams of Na_3PO_4 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — H_2O and Na_3PO_4 — NaClO_4 — H_2O Systems at 20°C	482
<i>Lebedeva S. P., Tarayan V. M., Houseplan Ye. N.</i> — Extraction of Mercury(II) Halide Complex Anions from Sulphuric Acid Solutions by Crystal Violet	488

Organic Chemistry

<i>Martirosian G. T., Kazarian A. C., Babayan A. T.</i> — Synthesis and Transformations of β, γ — Unsaturated Amines. XII. Interaction of Electrophilic Olefins with Secondary Amines, Containing an Unsaturated Group	494
<i>Haroyan H. A., Houseplan T. R., Nikolaeva I. N.</i> — Syntheses of 4-Alkoxybenzyl—Biguanides and <i>symm</i> -Triazines	500
<i>Pirjanov L. Sh., Markarian E. A., Agheklarian A. A.</i> — Arylalkylamine Derivatives. IV. Synthesis of Some substituted Phenylethylamines	505
<i>Avetissian S. A., Mnjoyan H. L.</i> — Ammonolysis of <i>p</i> -Alkoxyphenylsuccinic Acid Anhydrides	512
<i>Arakelian S. V., Hakopian S. M., Titanian S. H., Danghian M. T.</i> — Synthesis of some N-Substituted Pyrrolidones	518

Chemical Technology

<i>Baghdassarian L. B.</i> — Chemical Determination of Active Alumina and Silica in Alumosilicate Systems	522
---	-----

Short Communications

<i>Poghossian G. M., Grigorian S. G., Karapetian T. G., Matsoyan S. G.</i> — Styrene Derivatives. XXVI. Synthesis of 3-Vinylbenzoic Acid some Derivatives	527
Mnjoyan A. L. , <i>Mnjoyan Sh. L., Dabaeva V. V.</i> — Synthesis of Levomicetin New Derivatives	529
<i>Avanessova D. A., Mussaellian A. G., Tatevosian G. T.</i> — Isomeric Dialkylaminoethyl 5,6-Dihydro-7H-benzo(c)-carbazolkarboxylates	531