

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բարա-
յան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղիսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան,
Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. ջբբատուղար),
Տ. Վ. Բրժոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Кр-
моян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелкоян, В. М. Тараян,
Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь).

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутья, 24.

СЛАВНЫЙ ЮБИЛЕЙ

30 декабря 1972 г. исполняется 50 лет со дня образования СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК.

Великая Октябрьская социалистическая революция ликвидировала классовую эксплуатацию трудящихся, национальное угнетение и порабощение малых народов, недоверие и антагонизм между народами, установила не только их правовое-юридическое равенство, но и создала необходимые условия всемирного развития творческих сил всех наций и народов советской страны для быстрого выравнивания их экономического потенциала и культурного уровня.

Общие интересы в 1922 г. объединили народы советской страны в единое государство—СССР. Между добровольно вошедшими в этот Союз республиками впервые установились невиданные в истории человечества новые отношения, основанные на доверии, взаимном уважении и учете национальных интересов, братства и бескорыстной взаимопомощи. Шествующие под руководством КПСС по ленинскому пути к коммунизму союзные республики за прошедшие годы достигли гигантских результатов в своем хозяйственном и культурном развитии.

Армянский народ—народ с древней развитой культурой и наукой—до установления советской власти в стране в силу исторических событий был лишен очагов культуры и науки на своей родине. В стране царили крайняя бедность, массовая неграмотность.

Обретший благодаря Октябрьской революции свою государственность возрожденный армянский народ равноправным членом вошел в братскую семью советских народов и за прошедший короткий промежуток времени превратил свою землю—бывшую отсталую и бедную окраину империи—в страну современной промышленности, механизированного сельского хозяйства, высокообразованной, процветающей науки и культуры.

С первых же дней установления советской власти в стране армянский народ постоянно чувствовал дружескую помощь братских советских народов. Возглавляемое В. И. Лениным правительство РСФСР направило в разоренную Армению зерно, промышленные и продовольственные товары, медикаменты, деньги. Пришли на помощь и другие советские республики. Основой нынешнего текстильного гиганта в г. Ленинакане послужили первые ткацкие станки, присланные в дар республике текстильщиками Иваново-Вознесенска. Символами вечной дружбы и сотрудничества являются все крупные стройки республики—юрси-тельные казвалы, гидро- и тепловые электростанции, промышленные предприятия и научные учреждения, строящиеся гиганты пятилетки, такие как 48-километровый туннель Арпа—Севад, армянская атомная станция

и др., построенные и строящиеся с научно-технической помощью и непосредственным участием представителей многих национальностей нашей страны.

Научные институты и вузы Москвы, Ленинграда и других городов, крупные ученые страны оказывали и продолжают оказывать большую помощь республике в организации науки и подготовки высококвалифицированных научных кадров. Армянские химики глубоко признательны академикам Н. Д. Зелинскому, А. Е. Фаворскому, А. Н. Несмеянову, Б. А. Казанскому, И. Н. Назарову, В. М. Родионову, И. Л. Кнунянцу, Н. Н. Семенову, М. М. Шемякину, А. Д. Петрову, О. Я. Магидсону и многим другим, благодаря советам и практической помощи которых химики республики обрели признание.

В начальный период социалистического строительства Армении мало чем могла ответить на дружескую помощь братских республик. Но по мере роста и развития своей экономики она стала во все возрастающем масштабе вывозить свою продукцию в союзные республики, а также в зарубежные страны. В общесоюзном балансе значительное место занимают такие отрасли промышленности Армении как электромашиностроение, станкостроение, приборостроение, радиоэлектроника, цветная металлургия, промышленность строительных материалов, химическая промышленность и др. Значителен удельный вес республики в производстве винограда, плодов, табака, эфирных масел, консервов, коньяка и высококачественных вин. Многие виды продукции промышленности и сельского хозяйства республики удостоены высшей оценки на союзных и международных выставках и знака качества СССР.

Ученые Армении вносят значительный вклад в развитие различных отраслей таких фундаментальных наук как астрономия, физика, математика, механика, химия, биология, геология, общественные науки, внедряют в народное хозяйство достижения научно-технического прогресса, активно участвуют в разработке важных научных проблем, внося свой вклад в решение актуальных вопросов народного хозяйства страны, в возрастающем масштабе участвуют в научно-технической помощи развивающимся зарубежным странам, оказываемой Советским Союзом, а также в совместной разработке научных проблем с научными учреждениями зарубежных стран.

Свидетельством восторженного развития творческих сил республик в области науки за годы советской власти является, например, создание Академии Наук, 15 вузов и их филиалов, сотни научных учреждений и воспитание 13000 научных работников, в том числе 85 академиков и членов-корреспондентов, 450 докторов наук и 3000 кандидатов наук.

«Коммунистическая Партия Советского Союза, советское правительство,—говорил Л. И. Брежнев на торжественном заседании в Ереване,—высоко оценивают самоотверженную работу и большие заслуги трудящихся Армении в области коммунистического строительства». За эти заслуги Армянская ССР награждена двумя орденами Ленина и орденом Октябрьской революции. Многие промышленные предприятия, строи-

тельные организации, научные учреждения, колхозы и совхозы удостоены высоких правительственных наград.

За прошедший период в республике в числе других ведущих отраслей промышленности создана мощная химическая промышленность, широкая сеть химических научно-исследовательских институтов, факультетов, кафедр, проблемных лабораторий и исследовательских лабораторий при заводах, оснащенных современным оборудованием и приборами.

В общем объеме промышленного производства республики удельный вес химической промышленности довольно высок—13%. По объему и ассортименту продукции она занимает третье место в СССР после РСФСР и УССР. Химическая промышленность республики выпускает 170 видов многоотнажной продукции, в том числе серную, азотную, серляную и уксусную кислоты, каустическую соду, аммиак, карбид кальция, цианамид кальция, медный купорос, полудрагоценные синтетические камни, хлоропреновый каучук, шины и резинотехнические изделия, поливинилацетат, поливиниловый спирт, смолы, пластмассы, искусственный шелк, стекловолокно, лаки и краски, минеральные удобрения, гербициды, товары бытовой химии и 800 наименований химических реактивов. Технология производства многих видов продукции в крупном масштабе впервые в СССР осуществлена в нашей республике, а некоторые из них производятся в пределах СССР только в Армении. Продукция отгружается по более чем 2500 адресам страны и в 20 зарубежных стран.

Химиками республики опубликованы десятки монографий и учебников для вузов, часть которых переведена на иностранные языки. Многие работники химической промышленности и науки республики являются лауреатами государственных премий.

Творческие усилия трудящихся республики, как и всего советского народа, направлены на успешное претворение в жизнь исторических решений XXIV съезда КПСС, заданий девятой пятилетки.

История социалистических преобразований в республике является ярким примером торжества животворной силы мудрой ленинской национальной политики.

«Исторический опыт Советской Армении,—говорил генеральный секретарь ЦК КПСС Л. И. Брежнев на том же торжественном заседании в Ереване,—еще и еще раз убеждает в том, что настоящий расцвет нации достигается не на путях национальной замкнутости и обособления, а в результате гармонически взаимообогащающего развития в братской семье социалистических наций и народов».

В. Д. АЗАТЯН

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.3+546.175—323+546.131

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНА СО СМЕСЬЮ АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН и М. В. АСЛАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1972

Установлены кинетические параметры взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот в температурном интервале, охватывающем кинетическую и диффузионную области измерений. Выведены эмпирические выражения зависимости эффективной константы скоростей взаимодействия для обеих областей измерения. Количественно оценена величина селенсодержащего комплексного иона в растворе.

Табл. 4, библиографические ссылки 6.

Одним из способов получения металлического селена высокой чистоты является гидрометаллургический, поэтому установление кинетических параметров изучаемого элемента с минеральными кислотами и их смесью, помимо теоретического, представляет и практический интерес. Для решения этой задачи был применен метод вращающегося диска [1].

Экспериментальная часть

Изменение концентрации смеси кислот со временем установлено по концентрации селена колориметрическим методом [2].

В приведенных опытах начальная концентрация кислот была постоянной—4,6 н. Отдельными сериями измерений был установлен строго прямолинейный характер $\tau = f(\lg c)$ функции во всех приведенных исходных соотношениях кислот, что доказывает справедливость применения уравнения (1) для расчетов констант взаимодействия (табл. 1).

$$K = \frac{2,303v}{S \cdot \tau n^{1/2}} \lg \frac{c_0}{c} \quad (1)$$

Данные табл. 1 показывают, что константа скорости взаимодействия зависит от исходных соотношений кислот и его максимальное значение достигается при $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$. Кинетические параметры взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот были установлены именно при соотношении кислот, при котором обеспечивается максимальная скорость выщелачивания.

Таблица 1

Среднее значение констант скорости взаимодействия при различных исходных соотношениях смеси кислот (площадь диска $S=8,850 \text{ см}^2$, температура реактора 25° , исходный объем смеси кислот $0,25 \text{ л}$, число оборотов диска 60 об/мин)

Исходные объемные соотношения кислот	Время выщелачивания, сек	Общая концентрация кислот в конце выщелачивания, n	Константа скорости реакции в период времени K , $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$	Среднее значение констант скорости выщелачивания за весь период реакции, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$
250 : 1	10800	4,27	4,67	4,54
	14400	4,26	4,47	
	18000	4,24	4,48	
220 : 30	4200	3,93	8,55	8,55
	14700	3,73	8,38	
	17400	3,67	8,73	
187,5 : 62,5	11400	3,30	10,69	10,94
	13200	3,26	11,56	
	14100	3,24	10,13	
125 : 125	14400	2,19	5,70	5,88
	17400	2,17	5,83	
	29100	2,11	6,10	
62,5 : 187,5	18000	1,12	4,07	4,12
	21600	1,11	4,11	
	23400	1,11	4,20	
37,5 : 212,5	36000	0,65	3,80	3,81
	39600	0,65	3,73	
	40200	0,64	3,90	

В табл. 2 приведены результаты отдельной серии измерений, в которых установлена зависимость констант скорости взаимодействия от обратной величины температуры.

Таблица 2

Зависимость влияния температуры на скорость выщелачивания селена со смесью азотной и соляной кислот

Исходный объем смеси кислот, л	Общая концентрация кислот в начале реакции, n	$1/T$, $^\circ\text{K}$	Число оборотов диска, об/мин	Среднее значение констант скорости выщелачивания за весь период реакции, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$	$\lg K$
0,25	3,45	0,00335	60	10,65	-6,97
0,25	3,45	0,00324	60	25,20	-6,60
0,25	3,45	0,00324	60	34,51	-6,46
0,25	3,45	0,00304	60	55,43	-6,25
0,25	3,45	0,00294	60	60,83	-6,22
0,25	3,45	0,00287	60	76,32	-6,12

Анализ приведенных данных показывает, что в изучаемом взаимодействии имеются две области измерения, отличающиеся друг от друга по механизму. Начиная с 55° наблюдается резкое изменение констант взаимодействия.

Прямолинейный характер функции $\lg K = f(1/T)$ в обеих областях позволяет эмпирически рассчитать константы уравнения Аррениуса, следовательно, и экспериментальное значение температурного коэффициента, величину энергии активации процесса, среднее значение которых приведено в табл. 3.

Таблица 3
Среднее значение констант уравнения Аррениуса, энергии активации и температурного коэффициента взаимодействия при исходном соотношении азотной и соляной кислот 3:1

Температурный интервал, °С	Среднее значение констант ур. Аррениуса		Энергия активации E , ккал/моль	Среднее значение температурного коэффициента
	А	Б		
15—55	—5232	1,59	10,40	2,02
55—75	— 781	2,23	1,55	1,15

Данные табл. 3 подтверждают кинетический характер взаимодействия [3] в температурном интервале 25—55°. Начиная с 55° наблюдается резкое изменение механизма процесса.

Установление кинетического характера процесса в температурном интервале 25—55° дает возможность рассчитать истинные кинетические параметры взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот при их исходном соотношении 3:1. После перерасчета среднее значение констант уравнения Аррениуса соответственно составляет $A = -5296$, $B = 5,53$, значение энергии активации реакции $E = 10,53$ ккал/моль, среднее значение температурного коэффициента 2,52.

Измерение удельной электропроводности и вязкости растворов смеси азотной и соляной кислот после взаимодействия с селеном в идентичных условиях показало наличие четко выраженного минимума при исходном соотношении $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$. Для количественной оценки размеров селеносодержащего иона в изучаемом растворе было выбрано уравнение Стокса, Робинсона и Вишо [4,6].

Расчет на основании данных табл. 4 показал, что радиус гидратированного иона равен 9,0 Å.

Таблица 4

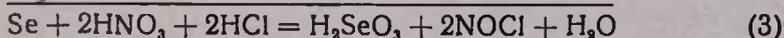
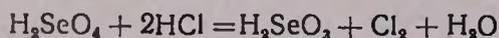
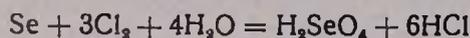
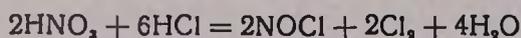
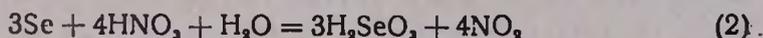
Данные измерения эквивалентной электропроводности и вязкости раствора смеси азотной и соляной кислот с исходным соотношением 3:1

Температура, °С	Экв. электропроводность λ , $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$	Экв. электропроводность при б/р $\lambda_{\text{б/р}}$, $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$	Вязкость раствора η , спз	$\eta_{\text{б/р}}$	Среднее значение λ_{η}
20	216	225	1,40	265	264
40	390	400	0,65	263	
60	540	560	0,47	263	
70	600	670	0,40	268	

Обсуждение результатов

Реакция селена со смесью азотной и соляной кислот, независимо от области взаимодействия, хорошо согласуется с кинетическим уравнением первого порядка, между тем как значение констант скорости реакции зависит от исходных соотношений кислот в смеси. Складывается впечатление, что в каждом отдельном исходном соотношении кислот происходит новое характерное для этой смеси взаимодействие со специфичным механизмом.

Очевидно, в зависимости от исходных соотношений кислот на поверхности диска протекают две различные реакции:



При избытке соляной кислоты в смеси превалирует реакция (3), при максимальном значении констант скорости взаимодействия создаются благоприятные условия протекания обеих реакций. Из анализа данных табл. 1 вытекает, что величина констант реакции (3) должна быть больше, чем в (2). Это косвенно подтверждает вышеприведенную трактовку обсуждаемого явления.

В изучаемой системе в довольно широком интервале температур (ниже 55°) механизм взаимодействия имеет диффузионный характер. Это обусловлено не только специфичностью химических реакций на поверхности диска, но и состоянием частиц в растворе исходных и конечных продуктов реакции.

Вследствие высокого потенциала ионы многовалентных элементов, как правило, не могут существовать в водных растворах в виде свободных катионов с зарядом, равным степени его окисления, а подвергаются гидролизу, гидравлической полимеризации даже в сильноокислых рас-

творах, образуя комплексные ионы. Слабовыраженное диффузирующее свойство селеносодержащего иона увеличивает его роль в качестве экранлирующего агента в физических и химических процессах, происходящих непосредственно на границе раздела двух фаз.

Строго количественная трактовка обсуждаемой аномалии осложняется тем, что состав и размеры комплексного иона сильно зависят от начальных соотношений кислот в растворе.

ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԵՎ ԱՂԱԹՔՎԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՍԵԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԳՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Վ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կինետիկական բոլոր շափումները կատարված են $\text{HNO}_3/\text{HCl}=3:1$ հարաբերության պայմաններում, որում փոխարկման հաստատունն ունի մաքսիմալ արժեք: Որոշված են սելենի կինետիկական պարամետրերը փոխազդման կինետիկական դիֆուզիոն ջերմաստիճանային տիրույթներում: Հաստատված է, որ $25-55^\circ$ ջերմաստիճանային տիրույթում Արրենիուսի հավասարման հաստատունները համապատասխանաբար ունեն $A=-5232$ և $B=1,59$ արժեքներ: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում նկատվում է հիշատակված հաստատունների, ինչպես նաև աղտիվացման էներգիայի և ջերմաստիճանային գործակցի արժեքների խիստ փոփոխություն, որոնք հաստատում են փոխազդման մեխանիզմի դիֆուզիոն բնույթի ընթացքը արդեն բարձր ջերմաստիճանում:

Քանակապես գնահատված է լուծույթում սելենի պարունակող հիդրատացված իոնի շառավիղը, որը նշվում է $9,0 \text{ \AA}$:

THE KINETICS OF INTERACTION OF SELENIUM WITH A MIXTURE OF HYDROCHLORIC AND NITRIC ACIDS

H. G. BABAYAN, G. S. CHTIAN G. S. PANOSSIAN and M. V. ASLANIAN

The kinetics of the reaction of selenium with a 3:1 molar ratio mixture of hydrochloric and nitric acids has been studied at different temperatures. It has been found that at temperatures above 50°C the reaction is diffusion controlled.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
2. Ю. Н. Книпович, Анализ минерального сырья, Гос. научно-техн. изд. хим. лит., Л., 1956, стр. 847.
3. М. С. Захаревский, Кин. и кат. Л., ун-т, 1963., стр. 107.
4. R. Stoks, J. Am. Chem. Soc., 76, 1988 (1954).
5. R. Stoks, J. Am. Chem. Soc., 76, 1991 (1954).
6. B. Wishaw, J. Am. Chem. Soc., 76, 2065 (1954).

УДК 541.127+541.124+542.943+547.212

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГАЗОФАЗНЫХ
 РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ.
 СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ХЛОРОМ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ
 ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА

М. А. БЕЙБУТЯН, А. А. МАНТАШЯН, А. С. СААКЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 XII 1971

Показано, что при фотохимическом сенсibilизированном хлором окислении этана, так же как и при сенсibilизации реакции парами ртути наряду с другими продуктами образуется этиловый спирт.

Установлено, что стационарная концентрация перекисных радикалов в этой реакции зависит от интенсивности света в степени $1/2$. При этом скорость накопления молекулярных продуктов от интенсивности света меняется по линейному закону. На основании полученных данных сделан вывод о том, что образование этилового спирта и остальных промежуточных продуктов реакции связано с взаимодействием перекисных и алкоксильных радикалов между собой.

Рис. 2, библиограф. ссылок 3.

Недавно методом вымораживания радикалов из зоны газофазной реакции была изучена кинетика накопления радикалов в реакции фотохимического сенсibilизированного парами ртути окисления метана и этана на начальных стадиях превращения [1]. Полученные в этой работе результаты приводят к выводу, что образование промежуточных продуктов, по крайней мере при низких давлениях и температурах (ниже 260°), вопреки принятым представлениям, может быть связано главным образом с квадратичными реакциями радикалов:

1. $RO_2 + RO_2 \longrightarrow 2RO + O_2$
2. $RO + RO_2 \longrightarrow ROOH + \text{альдегид}$
3. $RO + RO \longrightarrow ROH + \text{альдегид}$.

В настоящем сообщении приводятся результаты сенсibilизации фотохимической реакции окисления этана молекулярным хлором. Целесообразность постановки данного исследования продиктована необходимостью установления влияния способа инициирования на образование продуктов реакции и кинетику накопления радикалов.

Опыты проводились на вакуумной струевой установке при $250-260^\circ$. Реактор объемом в 60 см^3 был выполнен в виде трех коаксиально соединенных цилиндрических, оптически прозрачных, кварцевых тру-

бок. Во внутреннюю трубку, отделенную от зоны реакции вакуумной рубашкой, были помещены две последовательно соединенные лампы накаливания общей мощностью в 180 вт. Обогрев осуществлялся с помощью электропечи. Изменение интенсивности света достигалось изменением напряжения на клеммах ламп (прадуровка с помощью спектрофотометра). Измерение давления в реакторе и в емкостях, содержащих реагирующую смесь производилось с помощью стеклянных мембранных манометров.

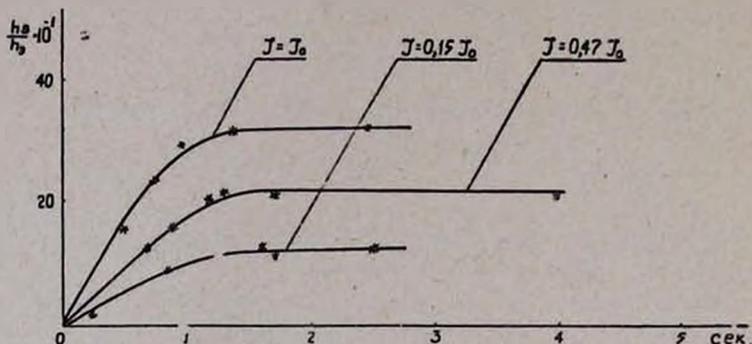


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов RO_2 . $T=260^\circ$; $P_p=10$ тор;
 $C_2H_6 : O_2 : Cl_2 = 8,85 : 1 : 0,15$.

Молекулярные продукты реакции определялись следующим образом: спирты и ацетальдегид—хроматографически, формальдегид—фотокolorиметрически, гидроперекись этила—йодометрически [2]. Опыты показали, что как и в случае сенсбилизации парами ртути [2], наряду с другими продуктами реакции в соизмеримых количествах образуется этиловый спирт. На рис. 2 приводится кинетика накопления молекулярных продуктов реакции, полученная при 252° для реагирующей смеси состава: $C_2H_6 : O_2 : Cl_2 = 44,75 : 5 : 0,25$ при общем давлении в 50 тор. Такая же кинетика наблюдается и при других интенсивностях света; согласно экспериментальным данным, изменение интенсивности света в 2 раза приводит к изменению скорости накопления всех промежуточных продуктов во столько же раз. Иначе говоря, как и при сенсбилизации реакции парами ртути, скорости накопления молекулярных продуктов линейно зависят от интенсивности света. Однако в данном случае накопление продуктов с постоянной скоростью происходит в более широком интервале времен из-за того, что вторичные фотохимические реакции распада промежуточных продуктов протекают гораздо медленнее (ввиду отсутствия паров ртути).

Кинетика накопления радикалов изучалась по методике, описанной в [1], при 260° и общем давлении реагирующей смеси в 110 тор. Содержание этана в реагирующей смеси составляло 88,5%, кислорода — 10%, хлора — 1,5%. Из зоны реакции через узкую щель ($d=0,1$ мм) в боковой стенке реактора отсасывалась небольшая доля потока реагирующего га-

за (с помощью вакуум-насоса) и направлялась по кварцевой трубке на охлажденную жидким азотом поверхность, помещенную в резонатор радиоспектрометра ЭПР. С целью улучшения условий стабилизации радикалов к струе газа (после щели) подмешивался углекислый газ-матрица в строго определенном, опытно подбираемом количестве. Вымороженные и накопленные на охлажденной поверхности радикалы регистрировались радиоспектрометром. Оказалось, что в этом случае, как и в условиях работы [1], удается накапливать радикалы в регистрируемых радиоспектрометром ЭПР количествах в течение нескольких минут. Спектры ЭПР этих радикалов идентичны со спектрами перекисных радикалов.

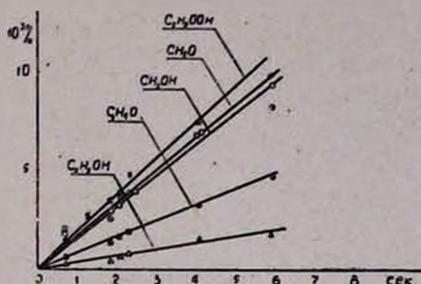


Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов реакции.
 $T = 252^\circ$. $P_p = 50$ тор. $C_2H_6 : O_2 : Cl_2 = 45,75 : 5 : 0,25$; $I = 0,47 I_0$.

В отсутствие хлора при облучении реагирующей смеси того же состава, а также в темновых опытах в присутствии хлора, накапливать радикалы не удавалось даже в течение 30 минут. Проверялась возможность образования радикалов в результате непосредственной реакции хлора с кислородом. Оказалось, что облучение хлора в смеси с кислородом и азотом ($N_2 : O_2 : Cl_2 = 8,83 : 1 : 0,17$) при общем давлении в 110 тор действительно приводит к образованию перекисных (очевидно, ClO_2 [3]) радикалов. Однако накапливать радикалы в регистрируемых количествах в этом случае удастся лишь при более длительном проведении опытов. Оценка показала, что радикалы, образовавшиеся в результате непосредственной реакции хлора с кислородом составляют не более 5—7% общего количества радикалов, вымороженных из зоны реакции фотохимического сенсибилизированного хлором окисления этана. На рис. 1 приводится кинетика накопления радикалов при различных интенсивностях света. Точки на кинетических кривых получены в серии опытов, в каждой из которых менялось время контакта в реакторе при постоянном времени накопления радикалов (10 мин.) на охлажденной поверхности. Предварительно было показано, что накопление радикалов на охлажденной поверхности в течение указанного и гораздо большего времени (до 30 мин.) происходит с постоянной скоростью.

Из полученных результатов следует, что концентрация радикалов в зоне реакции возрастает с увеличением времени контакта, достигая предельного значения, и далее не меняется.

Время установления стационарной концентрации сокращается с увеличением интенсивности света по закону \sqrt{I} . По такому же закону от интенсивности света меняется стационарная концентрация. Эти результаты, как и аналогичные данные работы [1], говорят о том, что существенную роль в образовании продуктов реакции должны играть вышеприведенные элементарные акты.

Таким образом, исходя из полученных результатов можно заключить, что, независимо от способа сенсибилизации при низких температурах и давлениях, промежуточные продукты реакции фотохимического окисления этана образуются в результате квадратичного взаимодействия перекисных и алкоксильных радикалов.

Факт линейного накопления молекулярных продуктов в широкой области изменения времени контакта, включая и то время, когда стационарная концентрация радикалов не установилась, по-видимому, связан с тем, что последние продолжают реагировать даже после зоны облучения по реакциям 1,2,3. В результате этого во всех случаях наблюдается образование продуктов в количествах, равных количеству первоначально созданных активных центров.

ԳԱԶԱՅԱԶ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ:
ՔԼՈՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ԷԹԱՆԻ ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄ

Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ էթանի՝ քլորով զգայունացված ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ, ինչպես սնդիկի գոլորշիներով ֆոտոզգայունացման դեպքում, այլ արգասիքներին զուգընթաց առաջանում է էթիլային սպիրտ:

Հաստատված է, որ ռեակցիայում ստացված գերօքսիդային ռադիկալների հաստատուն կոնցենտրացիաները կախված են լույսի ինտենսիվության $1/2$ աստիճանից, մինչդեռ մոլեկուլային արգասիքների կուտակման առավելագույն արագությունները՝ լույսի ինտենսիվությունից փոխվում են գծային օրենքով:

Ստացված տվյալներից եզրակացված է, որ էթիլային սպիրտի և այլ միջանկյալ արգասիքների առաջացումը կապված է գերօքսիդային և ալկօքսիլային ռադիկալների փոխազդման հետ:

STUDY OF GAS PHASE REACTION OF ETHANE OXIDATION IN THE PRESENCE OF PHOTOCHEMICALLY SENSIBILIZED CHLORINE BY RADICAL FREEZING METHOD

M. H. BEYBOUTIAN, A. H. MANTASHIAN, A. S. SAHAKIAN and
A. B. NALBANDIAN

It has been shown that during photochemical sensibilisation by chlorine or by mercury vapors oxydation of ethane, among other pro-

ducts, leads to the formation of ethyl alcohol. It is concluded that products are formed by the interaction of peroxide and alkoxy free radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 1, 120 (1972).
2. М. А. Бейбутян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 23, 8 (1970).
3. П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, Изд. «Мир», М., 1970.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ХЛОРОПРЕНА

Н. А. МЕЛКОНЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН и Э. Л. ШАКАРЯН

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

Поступило 19 X 1971

Изучено влияние природы эмульгатора на солюбилизирующую способность стирола и хлоропрена. Показано, что с ростом длины углеводородной цепи дифильной молекулы поверхностно-активного вещества (пальмитат, стеарат натрия) увеличивается солюбилизируемое количество мономера. Полученные данные дают основание полагать, что солюбилизированные молекулы мономера, в основном, располагаются в гидрофобном участке мицеллы, между углеводородными цепями молекул эмульгатора, образуя упорядоченную жидкокристаллическую структуру.

Рис. 4, библиографические ссылки 11.

В настоящее время считается установленным, что эмульсионная полимеризация малорастворимых в воде мономеров, в основном, начинается в мицеллах за счет солюбилизированного в них мономера и далее продолжается в слоях эмульгатора и объеме полимерно-мономерных (ПМ) частиц за счет мономера, мигрировавшего туда через слой эмульгатора. Поэтому весьма важно установить роль явления солюбилизации на кинетику и механизм эмульсионной полимеризации.

Существует несколько точек зрения на объяснение явления солюбилизации [1—6].

По нашим представлениям, миграция мономера в слой эмульгатора и в объем ПМ частиц осуществляется через так называемые «микрокапилляры», из которых состоят слои эмульгатора на поверхности ПМ частиц, каждый из которых является самостоятельной действующей полимеризационной ячейкой (ПЯ) [7]. Солюбилизированные молекулы мономера располагаются как в ядре мицеллы между концами углеводородных цепей молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ) или между поверхностью ПМ частицы и концами углеводородных цепей, так и между самими углеводородными цепями ПАВ (рис. 1).

Солюбилизация веществ носит селективный характер, всегда имеет предел насыщения и she похожа на эмульгирование и обычное растворение веществ в жидкостях. Молекулы солюбилизата поляризованы и определенным образом ориентированы как относительно молекул эмульгатора, так и относительно друг друга [7].

Солюбилизирующая способность эмульсионных систем определяется размером и числом микрокапилляров, входящих в одну мицеллу

или слой эмульгатора на поверхности ПМ частиц, температурой, размером молекул солюбилизата, сродством их к микрокапиллярам и характером расположения.

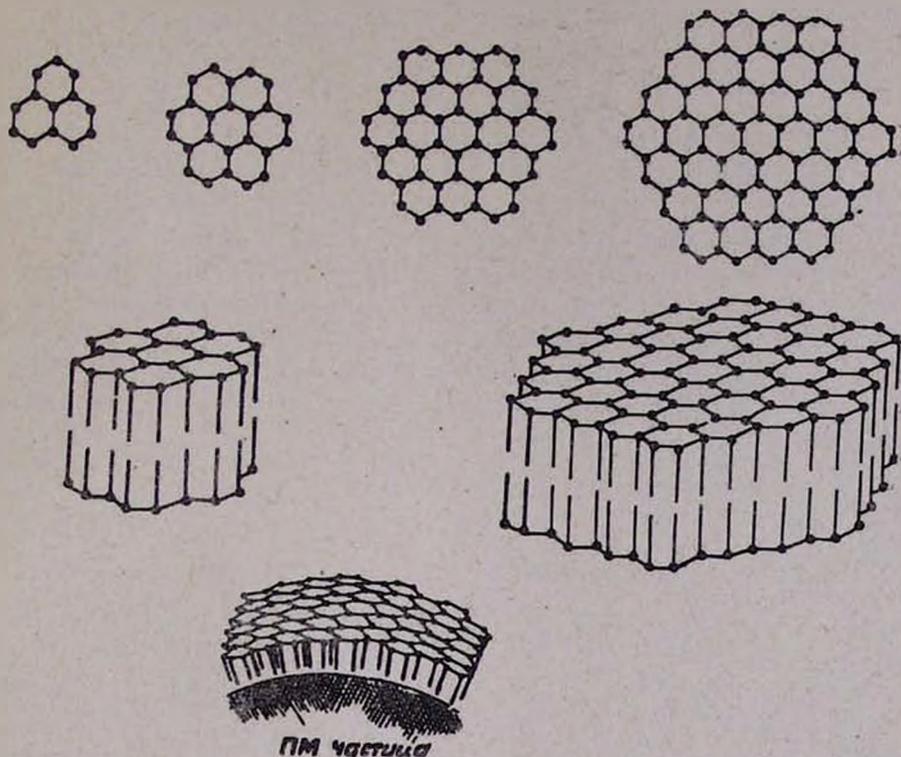


Рис. 1. Наиболее вероятное расположение молекул эмульгатора в мицеллах и слоях эмульгатора.

Из расчетов, приведенных в [8] видно, что солюбилизирующая способность молекул мономера зависит от длины углеводородного хвоста гидрофильной молекулы, что в свою очередь существенно должно сказываться на кинетике полимеризации. Поэтому представляет определенный интерес изучение таких промышленно важных мономеров, как хлоропрен и стирол.

Для экспериментальной проверки влияния длины неполярного хвоста молекул ПАВ на солюбилизирующую способность мономера мы остановились на методе измерения солюбилизации путем определения изменения давления пара углеводорода над раствором эмульгатора [9,10]. Преимущества метода—высокая чувствительность к незначительным изменениям концентрации эмульгатора и к малой солюбилизирующей способности слоя эмульгатора. Метод, естественно, применим для измерения сопряженной растворимости невысококипящих углеводородов (хлоропрен и стирол). В качестве эмульгаторов были использованы мыла, обладающие одинаковыми полярными головками и разными дли-

нами углеводородных цепей (пальмитат, стеарат, олеат натрия), а также и разными полярными головками и одинаковыми длинами углеводородных цепей (пальмитат натрия, алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{12}H_{21}SO_3Na$, E-30).

Экспериментальная часть

Прибор для измерения солибилизации представлен на рис. 2.

Термостатирование системы осуществлялось воздушным термостатом с точностью до $\pm 0,5^\circ$. Погрешность измерения определялась ошибкой в отсчете разности высот ртути в трубках манометра; она не превышала 0,5 мм рт. ст. Перед началом опыта система дегазировалась. Мономер вводился в систему посредством микробюретки очень малыми количествами $\sim 0,05$ мл. Равновесное значение избыточного давления измерялось после 10—15-минутного тщательного перемешивания системы с помощью магнитной мешалки, когда манометр не показывал изменения давления.

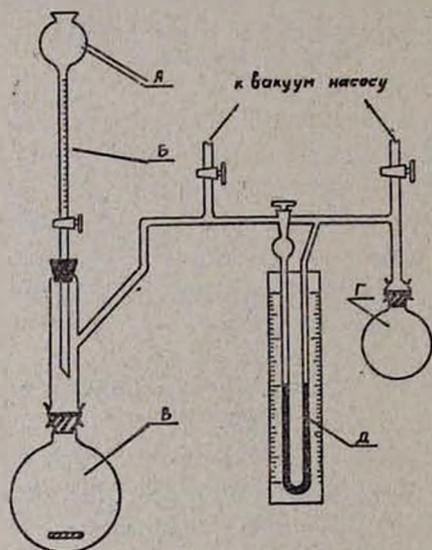


Рис. 2. Установка для измерения солибилизации. А — резервуар для мономера; Б — микробюретка; В — колба с магнитной мешалкой для водного раствора эмульгатора; Г — колба с дистиллированной водой для уравнивания давления пара над водным раствором эмульгатора; Д — дифференциальный U-образный манометр.

Последовательные введения мономера в систему дают типичную кривую зависимости избыточного давления пара от количества вводимого в раствор эмульгатора мономера. По перегибу кривой определялось количество растворенного мономера.

Для определения точного значения количества солибилизированного в мицеллах мономера введены поправки на обычную растворимость мономера в водных растворах эмульгаторов в отсутствии мицелл (при концентрациях эмульгатора ниже критической концентрации мицеллообразования—ККМ), проведением аналогичных опытов с различными концентрациями эмульгаторов при 20° и температурах, при которых в дальней-

шем будет проводиться полимеризация—40° для хлоропрена, 50° для стирола.

Для сравнения значений растворимости, определенных этим методом, параллельно ставились опыты с этими же мономерами и эмульгаторами при тех же условиях опыта, объемным методом, предложенным Демченко [11]. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами, полученными методом избыточного давления пара.

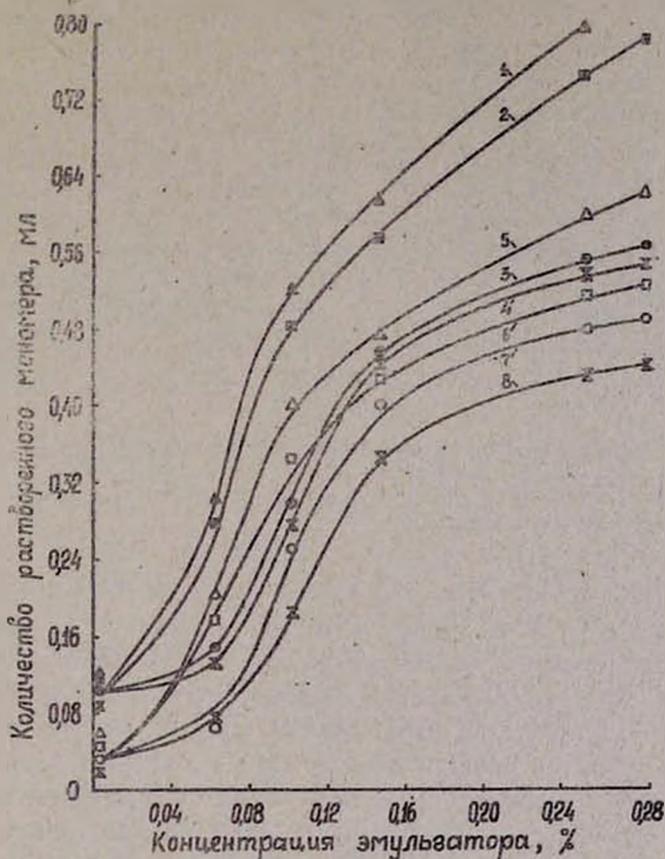


Рис. 3. Зависимость количества растворенного мономера от концентрации эмульгатора (область до и несколько выше ККМ). 1 — хлоропрен—стеарат натрия; 2 — хлоропрен—олеат натрия; 3 — хлоропрен—пальмитат натрия; 4 — хлоропрен—Е-30; 5 — стирол—стеарат натрия; 6 — стирол—олеат натрия; 7 — стирол—пальмитат натрия; 8 — стирол—Е-30.

На основании данных измерений построены графики зависимости общей растворимости испытанных мономеров от концентраций эмульгаторов. Из рис. 3 видно, что для всех исследованных пар эмульгатор—мономер до ККМ с ростом концентрации эмульгатора молекулярно растворенное количество мономера незначительно растет. Начиная с ККМ

эмульгатора, когда в системе образуется новая микрофаза (мицеллярная), растворенное количество мономера скачкообразно растет (рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации эмульгатора приводит к плавному линейному росту (рис. 4). Причем, чем длиннее углеводородная

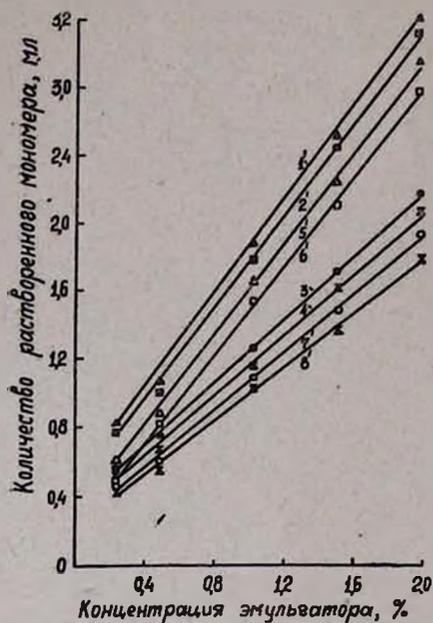


Рис. 4. Зависимость количества растворенного мономера от концентрации эмульгатора выше ККМ. 1 — хлоропрен—стеарат натрия; 2 — хлоропрен—олеат натрия; 3 — хлоропрен—пальмитат натрия; 4 — хлоропрен—Е-3; 5 — стирол—стеарат натрия; 6 — стирол—олеат натрия; 7 — стирол—пальмитат натрия; 8 — стирол—Е-3.

цепь молекулы эмульгатора, тем больше растворенное количество мономера, приведенное к единице изменения мицеллярной концентрации эмульгатора. Это дает основание полагать, что солиобилизированные молекулы мономера, в основном, располагаются в гидрофобном участке мицеллы, между углеводородными цепями молекул эмульгатора, образуя некоторую упорядоченную структуру. Из рис. 3,4 видно, что сопряженная растворимость зависит также от размера и структуры мономера. Так, например, сопряженная растворимость стирола в мицеллах стеарата и пальмитата натрия значительно меньше сопряженной растворимости хлоропрена в тех же мицеллах, при тех же условиях. Весьма примечательно, что солиобилизация стирола и хлоропрена в мицеллах стеарата и олеата натрия практически одинакова. Очевидно, симметрично расположенная двойная связь в молекулах олеата натрия не оказывает существенного влияния на солиобилизацию и определяющим фактором величины солиобилизации является длина углеводородной цепи. К таким же результатам приводит сравнение данных по солиобилизации хлоропрена и стирола в мицеллах пальмитата натрия и Е-30 с одинаковой длиной углеводородных цепей.

ՍՏԻՐՈՒԻ ԵՎ ՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻԶԱՑԻԱ

Ե. Ա. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Լ. Դ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ Ե Է. Լ. ՇԱԿԱՐՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Ուսումնասիրված է էմուլզատորի բնույթի ազդեցությունը ստիրոլի և քլորայրենի սոլյուբիլիզացիոն հատկության վրա: Ցույց է տրված, որ մակերևույթով ակտիվ նյութի (Na-փ պալմիտատ, ստեարատ) դիֆիլ մոլեկուլի ածխաջրածնային շղթայի երկարությունն աճելու հետ մեծանում է սոլյուբիլացված մոնոմերի բանակությունը: Նշված մոնոմերների սոլյուբիլիզացիան, ինչպես միևնույն ոչ բևեռային պոչերի երկարություն ունեցող նատրիումի ստեարատի և օլեատի, այնպես էլ նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի և պալմիտատի միցելներում դործնականորեն միևնույնն է: Ստացված տվյալները հիմք են տալիս ենթադրելու, որ մոնոմերի սոլյուբիլիզացված մոլեկուլները, հիմնականում, դասավորված են միցելների ջրամերժ տեղամասերում, էմուլզատորի մոլեկուլների ածխաջրածնային շղթաների միջև, առաջացնելով կարգավորված հեղուկ-բյուրեղային կառուցվածք: Ակներև է, որ նատրիումի օլեատի մոլեկուլում սիմետրիկ դասավորված կրկնակի կապի առկայությունը և նատրիումի պալմիտատի և ալկիլսուլֆոնատի մոլեկուլներում բևեռային գլխիկի բնույթի ազդեցությունը մոնոմերի սոլյուբիլիզացիոն հատկության վրա էական չէ:

SOLUBILIZATION OF STYRENE AND CHLOROPRENE

N. A. MELKONIAN, L. G. MELKONIAN and E. L. SHAKARIAN

The influence of emulsifying agents on solubilization of styrene and chloroprene has been studied. It has been shown that increasing chain length of the surface active compound brings about an increase in the number of solubilized monomer molecules. On the basis of the experimental results it is assumed that the solubilized monomer molecules are arranged in the hydrophobic section of the micelle, between the hydrocarbon chains of the emulsifying molecules, thus forming a well ordered liquid-crystal structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hahn, Koll. Z., 62, 202 (1932).
2. Gurwitsch, Koll. Z. Engänzungsband, 36, 196 (1925).
3. McBain, Nature, 145, 702 (1940).
4. С. С. Воюцкий, М. А. Зайцева, УСП. хим., 18, 69 (1947).
5. G. S. Hartley, „Paraffin chain Salts“, Herman et Cie, Paris (1936); G. S. Hartley, Koll. Z., 88, 22 (1939); Lourence, Trans Faraday Soc., 33, 325 (1937); А. И. Юрженко, Доклад на III конференции по высокомолекулярным веществам, АН СССР, 1945.
6. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Коллоидные поверхностно активные вещества, М., Изд. «Мир», 1966, стр. 30, 36, 162.
7. Լ. Գ. Մելկոնյան, Уч. зап. ЕГУ, № 1, III (1970).
8. Լ. Գ. Մելկոնյան, Э. Լ. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 31, 1062 (1969).
9. McBain, O'Connor, J. Am. Chem. Soc., 62, 2855 (1940).
10. R. Patsiga, M. Litt, V. Stannet, J. Phys. Chem., 64, 801 (1960).
11. П. А. Делеченко, Колл. ж., 1, 31, 36 (1961).

О КОНСТАНТАХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Н. М. БЕИЛЕРЯН, С. Л. МХИТАРЯН и **О. А. ЧАЛТЫКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1971

Определена скорость иницирования полимеризации винилацетата в массе методом ингибирования с помощью стабильного свободного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил. Полимеризация инициировалась перекисью бензоила с постоянной концентрацией $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В результате исследования радикальной полимеризации винилацетата установлена большая ингибирующая эффективность упомянутого стабильного радикала. Рассчитано отношение $k_p/\sqrt{k_{об}}$ при различных температурах.

$$k_p/\sqrt{k_{об}} = (5,68 \pm 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000)/RT \text{ } M^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$$

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Для выяснения механизма действия какого-либо вещества на кинетику цепных процессов вообще и полимеризации в частности необходимо количественное выявление влияния исследуемого вещества на скорость каждого элементарного акта. Решение такого вопроса возможно только при наличии точных значений констант указанных элементарных актов. Однако не всегда литературные данные сходятся.

Так, в [1] приведены следующие значения $k_p/\sqrt{k_{об}}$ для винилацетата, полученные различными методами:

$t, ^\circ\text{C}$	$k_p/\sqrt{k_{об}}$	Метод определения	$t, ^\circ\text{C}$	$k_p/\sqrt{k_{об}}$	Метод определения
0	0,19	вискозиметрический	20	0,079	скорость фотораспада 1,1-азо-бис-циклогексан карбонитрила ($f=1$)
0	0,13	измерение P	25	0,13	скорость распада A_2O ($f=1$)
15	0,12	скорость фотораспада 1,1-азо-бис-циклогексан карбонитрила ($f=0,5$)	25	0,125	ингибирование дурохиноном
50	0,24	ингибирование бензохиноном	25	0,21	измерение P
50	0,275	отношение F/B	25	0,62	то же
60	$0,3 \pm 0,33$	то же			

На основании анализа литературных данных Синицыной и Багдасарьяном [1] предложено следующее выражение для зависимости отношения $k_p/\sqrt{k_{обp}}$ от температуры:

$$k_p/\sqrt{k_{обp}} = 182 \exp(-4200/RT), \quad (1)$$

а также приведено полученное Бережных-Фельдешом и Тюдешом [1] выражение

$$k_p/\sqrt{k_{обp}} = 9,6 \cdot 10^4 \exp(-8200/RT). \quad (2)$$

Эти авторы исследовали кинетику полимеризации винилацетата, инициированной динитрилом азонмасляной кислоты. Скорость инициирования определялась при помощи свободного радикала Банфильда, для которого стехиометрический коэффициент (f) равен единице.

В настоящей работе изучалась возможность применения эффективного ингибитора радикально-цепных процессов 2,2',6,6'-тетраметилптеридин-1-оксида ($RNO\cdot$)* для расчета отношения $k_p/\sqrt{k_{обp}}$.

Экспериментальная часть

Винилацетат (ВА) очищался методом, описанным в [2], перекись бензоила (ПБ) — двукратным осаждением метанолом из хлороформного раствора. Скорость полимеризации определялась dilatометрически (объем dilatометра 7,2 см³ при 50°, диаметр капилляра 0,12 мм). Скорость полимеризации ($W_{полн}$) рассчитывалась по формулам:

$$W_{полн} = x/t \text{ \%}/\text{время}, \quad (3)$$

$$W_{полн} = 10 \cdot x \cdot d_M / M \cdot t \text{ моль/л} \cdot \text{время}, \quad (4)$$

где x — процент конверсии мономера; d_M — плотность ВА при данной температуре; M — молекулярный вес ВА; t — время.

Для определения скорости инициирования ($W_{ин}$) пользовались известным соотношением:

$$W_{ин} = f \cdot \frac{[J_nH]_0}{\tau}. \quad (5)$$

где $[J_nH]_0$ — начальная концентрация ингибитора (RNO) в моль/л; τ — индукционный период в минутах; f оказался равным единице для нашего случая.

На рис. 1 показана зависимость процента конверсии мономера (x) от времени в присутствии различных количеств $RNO\cdot$ при 50°. Аналогичная зависимость получена и при других температурах.

Из рис. 1 следует, что $RNO\cdot$ является удобным ингибитором для изучения кинетики радикальной полимеризации ВА. После полного его расщепления замедления полимеризации не наблюдается.

Рис. 2 показывает линейную зависимость периода индукции от начальной концентрации $RNO\cdot$ при 50°.

* $RNO\cdot$ любезно предоставлен доктором хим. наук Э. Г. Розанцевым.

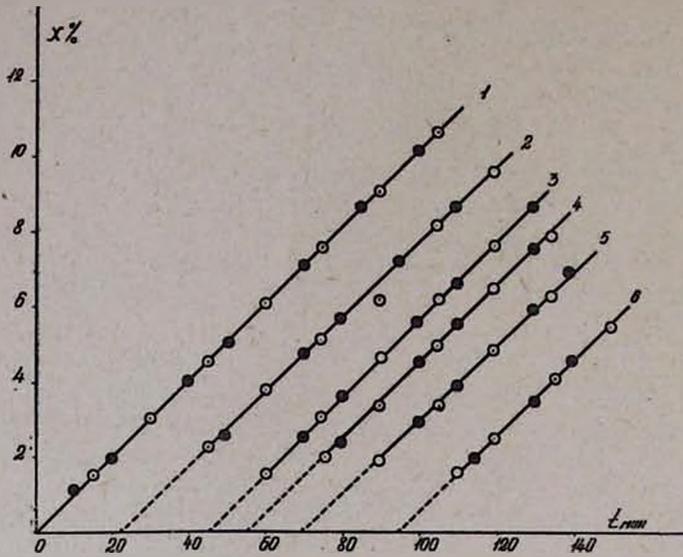


Рис. 1. Зависимость процента конверсии ВА от времени в мин. в присутствии различных количеств RNO при 50° :
 1 — $(RNO) = 0$; 2 — $1,32 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2,65 \cdot 10^{-5}$; 4 — $3,26 \cdot 10^{-5}$;
 5 — $4,0 \cdot 10^{-5}$; 6 — $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

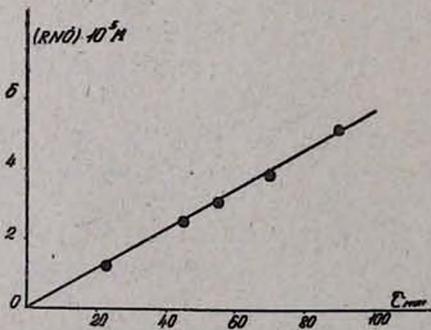


Рис. 2. Зависимость периода индукции (в мин.) от концентрации идиноксильного радикала, моль/л.

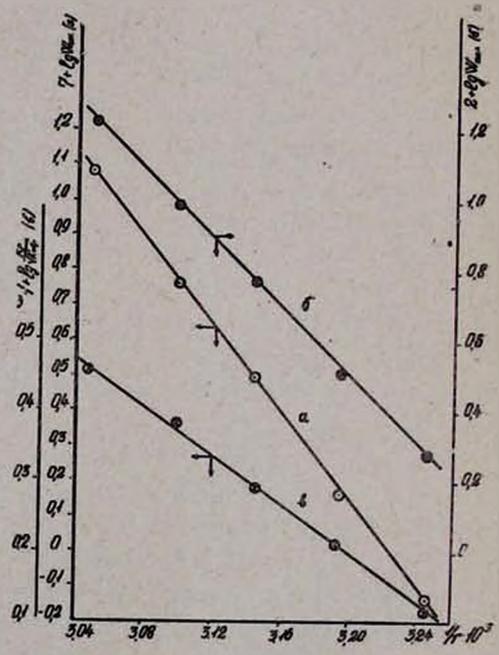


Рис. 3. Зависимость некоторых кинетических параметров от температуры в аррениусовских координатах.

На рис. 3 изображена зависимость скорости инициирования и полимеризации ВА от температуры (кр. а и б). Энергия активации акта инициирования оказалась равной $29,8 \pm 2$ ккал/моль, что совпадает с энергией активации гомолиза ПБ [1]. Эффективная энергия активации инициированной ПБ полимеризации ВА в массе равна $22,9 \pm 0,9$ ккал/моль. Эти данные позволяют рассчитать разность $E_p - 1/2 E_{обр}$:

$$E_p - 1/2 E_{обр} = E_{полн} - 1/2 E_{ин} = 22,9 - 1/2 \cdot 29,8 = 8,0 \text{ ккал/моль}$$

На основании полученных кинетических данных нами рассчитаны значения $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ при различных температурах по формуле:

$$k_p/\sqrt{k_{обр}} = \sqrt{\frac{2}{W_{ин}}} \cdot W_{полн}/[M] \quad (6)$$

Рассчитанные данные приведены в нижеследующей таблице:

T, °K	308	313	318	323	328
$k_p/\sqrt{k_{обр}}$	0,130	0,163	0,194	0,234	0,288

На рис. 3 изображена также зависимость отношения $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ от температуры в аррениусовских координатах (кр. в).

Пользуясь данными таблицы, получили

$$k_p/\sqrt{k_{обр}} = (5,68 \pm 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000/RT) \text{ M}^{1/2} \text{ сек}^{-1/2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) указывает на близость наших данных к данным Бережных—Фёльдеша и Тюдеша, полученным с различными инициатором и ингибитором. Из этого следует, что для $RNO \cdot f = 1$.

Из изложенного следует, что применяемый нами иминоксильный стабильный радикал является эффективным ингибитором для изучения кинетики радикальной полимеризации ВА, и что приведенные Бережных—Фёльдешом и Тюдешом данные являются более достоверными.

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ և **Զ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ**

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինհիբիտորային եղանակով որոշված է բենզոիլի գերօքսիդի ներկայությամբ զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերացումը հարուցելու արագությունը: Որպես ինհիբիտոր վերցված է 2, 2, 6, 6-տետրամեթիլպիպերիդին-1-օքսիդը: Ստացված տվյալների հիման վրա հաշված է տարբեր ջերմաստիճաններ

րում ղարդացման ակտի արագության հաստատունի և հատման ակտի արագության հաստատունի բառակուսի արմատի հարաբերությունը.

$$k_p/k_{00p}^{1/2} = (5,68 \pm 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000)/RT M^{-1/2} \text{ վրկ}^{-1/2}$$

Ստացված տվյալները համընկնում են Բերեժնիի-Ֆյուլգեշի և Տյուզոշի արդյունքների հետ, որոնք նույն հարցը լուծել են որպես հարուցիչ օգտագործելով ազոբիզոկարբոնատի դինիտրիլը և որպես արգելակիչ՝ Բանֆիլդի կայուն ազատ ռադիկալը:

THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY ACTS OF VINYL ACETATE RADICAL POLYMERIZATION

N. M. BEYLERIAN, S. L. MKHITARIAN and H. H. CHALTIKIAN

The bulk polymerization of vinylacetate initiated by benzoyl peroxide has been studied using the stable free radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl as an inhibitor. It has been found that

$$k_p/\sqrt{k_t} = (5,68 - 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000/RT) M^{-1/2} \text{ sec}^{-1/2}$$

which closely agrees with the results obtained by Berejnich — Foldish and Tudos who used Banfield's stable radical as inhibitor for the bulk polymerization of vinylacetate initiated by dinitrile azo iso butyric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 122.
2. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 25 (1970).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ α -МОНОХЛОРИДРИНА ГЛИЦЕРИНА

Э. А. АЙКАЗЯН, Н. М. АРАКЕЛЯН и С. Е. ИСАБЕКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 III 1971

Изучено электрохимическое фторирование α -монохлоридрина глицерина. Показано, что при определенных условиях электролиза основным продуктом реакции является фторангидрид β -монохлортетрафторпропионовой кислоты.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

При электрохимическом фторировании хлорпроизводных углеводородов в безводном фтористом водороде наряду с продуктами полного фторирования исходного вещества часто с удовлетворительными выходами получают хлориды фторуглеродов, что свидетельствует о предпочтительном (по сравнению с атомом хлора) замещении водорода на атом фтора [1].

В этом аспекте представляется интересным изучение электрохимического фторирования хлоридринов. Можно ожидать, что в этом случае, при определенных условиях будут получаться хлорпроизводные фторангидридов перфторкарбонных кислот, так как при электрофторировании спиртов получают фторангидриды соответствующих перфторкарбонных кислот [2].

Нами было показано, что в качестве основных продуктов электрофторирования этиленхлоридрина получают фторангидриды дифторхлор- и трифторуксусной кислот, соотношение которых в смеси зависит от условий электролиза [3].

В настоящей работе изучается электрохимическое фторирование α -монохлоридрина глицерина в безводном фтористом водороде.

Опыты проводились в изготовленном из фторопласта-4 цилиндрическом электролизере емкостью в 1110 мл, снабженном обратным холодильником. Пакет электродов с чередующимися анодом и катодом был изготовлен из никелевых пластин марки Н-1. Общая рабочая поверхность анодов составляла 2,7 дм², расстояние между электродами 1,8 мм. Конденсированный в электролизере фтористый водород предварительно обезвоживался электролизом при разности потенциалов на электродах от 5 до 5,5 в. Процесс обезвоживания прекращался, когда плотность тока при указанных потенциалах падала до 0,5 а/дм². После сушки фтористого водорода в электролизере добавлялся α -монохлоридрин глицерина и про-

водилось электрофторирование при различных плотностях тока. Температура электролита в большинстве опытов поддерживалась при 10—12° после того, как было установлено, что в интервале от 0 до 15° выход продукта по веществу мало зависит от температуры.

Температура обратного холодильника поддерживалась —12°, которая вполне достаточна для эффективной конденсации и возврата фтористого водорода в электролизер. Продукты же электролиза, состоящие в основном из фторангидрида β -монохлортетрафторпропионовой кислоты, различных фреонов и фторанов, свободно проходили через обратный холодильник. Фторангидрид β -монохлортетрафторпропионовой кислоты улавливался в сосудах с водой, где он превращался в кислоту, а после соответствующей обработки [4] выделялся в виде натриевой соли. Фреоны и фтораны улавливались в стеклянных сосудах при температуре сухого льда.

Данные элементного анализа соли, полученной в наиболее типичных опытах (в %): С 17,5; Cl 17,1; F 35,0. Вычислено для натриевой соли β -монохлортетрафторпропионовой кислоты ($C_3ClF_4O_2Na$): С 17,8; Cl 17,5; F 37,5%. В ИК спектре обнаружены характерные частоты поглощения: 757 для С—Cl; 1168 — 1232 cm^{-1} для С—О и С—F; поглощение в области С—Н отсутствовало.

По хроматографическим данным, низкокипящие продукты представляли собой смесь двух фреонов, строение которых нами не изучалось.

Таким образом, единственным продуктом электрофторирования α -монохлоргидрина глицерина, имеющим одинаковое с исходным продуктом число атомов углерода, является фторангидрид β -монохлортетрафторпропионовой кислоты. Продукты частичного фторирования не были обнаружены.

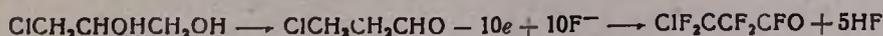
В табл. 1 и 2 приведены данные, отображающие зависимость выхода по веществу и по току натриевой соли β -монохлортетрафторпропионовой кислоты от плотности тока и концентрации исходного вещества в электролите.

Таблица 1
Электрофторирование α -монохлоргидрина
глицерина при концентрации 2,5% и количестве
электричества 6,7 а·час

Плотность тока, а/дм ²	Выход $C_3F_4ClCOONa$		
	г	%	
		по веществу	по току
1,5	1,0	20,8	20,8
2,0	0,7	14,6	14,5
—	0,5	10,4	10,0
3,5	0,5	10,4	10,0

При увеличении концентрации α -монохлоргидрина глицерина во фтористом водороде до 7,5% выходы по веществу и по току значительно снижаются и составляют 5,8 и 4,0%, соответственно.

Выход по току рассчитан на основании следующей реакции:



Предполагается, что в среде исходного безводного фтористого водорода, являющегося сильным водоотнимающим агентом, α -монохлоргидрин глицерина превращается в β -монохлорпропионовый альдегид.

Таблица 2
Электрофторирование α -монохлоргидрина глицерина при концентрации 5% и количестве электричества 24 а·час

Плотность тока, $\text{a}/\text{дм}^2$	Выход $\text{C}_2\text{F}_4\text{ClCOONa}$		
	г	%	
		по веществу	по току
1,5	1,4	15,5	7,7
2,0	2,1	27,0	12,1
2,8	1,7	18,8	9,4
3,5	1,6	17,7	8,8

Как видно из данных табл. 1 и 2, выходы продуктов по веществу и по току зависят от условий электрофторирования, причем для каждой концентрации исходного вещества существует оптимальная плотность тока—1,5 $\text{a}/\text{дм}^2$ для концентрации 2,5% и 2,0 $\text{a}/\text{дм}^2$ для концентрации 5%.

Исходя из вышесказанного, в изучаемом интервале параметров оптимальными условиями процесса электрохимического фторирования α -монохлоргидрина глицерина с получением натриевой соли β -монохлортетрафторпропионовой кислоты следует считать концентрацию исходного вещества 5%, плотность тока 2,0 $\text{a}/\text{дм}^2$, при которой выход по веществу составляет 27%, а также концентрацию исходного вещества 2,5%, плотность тока 1,5 $\text{a}/\text{дм}^2$, при которой выход по току составляет 20,8%.

ԳԼԻՑԵՐԻՆԻ α -ՄՈՆՈՔԼՈՐԶԻԿՐԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖՏՈՐԱՎՈՐՈՒՄ

է. Ա. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ, Ե. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Ե Ս. Ե. ԻՍԱԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Էլեկտրաքիմիական եղանակով սինթեզվել է β -մոնոքլորոտետրաֆտորպրոպիոնական թթվի ֆտորանհիդրիդը, որը վեր է ածվել նույն թթվի նատրիումական աղի: Գլիցերինի α -մոնոքլորհիդրինի ռեակցիայի պայմանների ուսումնասիրությունը հնարավորություն է տվել մշակելու պրոցեսի օպտիմալ պայման-

ներ՝ ելանյութի կոնցենտրացիան էլեկտրալիտում— 5%, հոսանքի խտությունը— 2 ա/դմ², էլեկտրալիտի ջերմաստիճանը 10—12°, որոնց դեպքում β-մոնոքլորտետրաֆտորպրոպիոնական թթվի նատրիումական աղի ելքը կազմում է 27% ըստ նյութի:

ELECTROCHEMICAL FLUORINATION OF α-MONOCHLOROHYDRIN OF GLYCEROL IN ANHYDROUS HYDROGEN FLUORIDE

E. A. HAICAZIAN, N. M. ARAKELIAN and S. E. ISABEKIAN

Fluoroanhydride of β-monochlorotetrafluoropropionic acid has been synthesized by electrolysis of α-monochlorohidryn of glycerine in anhydrous hydrogen fluoride. The maximum yield of 27% is obtained from a solution containing 5% of the substance at 10—12°C with current density equal to 2 a/dm².

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Бертон, Дж. Тэтлоу, Усп. хим. фтора, М., 1964 стр. 485.
2. S. Nagase, R. Kojima, Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 1397 (1961); S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 29 (1963).
3. Авт. свид. 329165 бюлл. изобр. № 7 (1972).
4. A. L. Henne, P. W. Trott, J. Am. Chem. Soc., 69, 1820 (1947).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+546.681

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Л. А. ГРИГОРЯН, А. Н. ПОГОСЯН и В. М. ТАРАЯН

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

Поступило 17 V 1972.

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения следовых количеств галлия измерением яркости флуоресценции дихлорэтановых экстрактов хлоргаллата акридинового оранжевого. Избирательность повышается предварительной экстракцией галлия бутилацетатом из 6 *n* растворов соляной кислоты. При определении галлия в образцах с содержанием его в 10^{-5} — 10^{-4} % стандартное отклонение средних результатов равно 5—10%. При навеске в 5 г создается возможность его флуориметрического определения в пробах с содержанием галлия 10^{-6} %. Метод применен для определения галлия в алюмосиликатных породах и солях алюминия. Отличаясь простотой, быстротой и достаточной чувствительностью, метод обладает высокой избирательностью.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Из описанных в литературе экстракционно-флуориметрических методов определения галлия благодаря своей чувствительности и избирательности наибольшего внимания заслуживают методы, в основу которых положено использование в качестве реагента коантенового красителя родамина С [1—2]. Основным красителем акридинового оранжевого (АО) был ранее рекомендован в качестве реагента для экстракционно-флуориметрического определения рения [3] и таллия [4].

Данная статья имеет целью выяснить возможности применения АО в качестве реагента для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств галлия.

Экспериментальная часть

Исходный раствор галлия готовили растворением металлического галлия марки «х. ч.» в 6 *n* соляной кислоте. В ходе работы использовали запасной $1,43 \cdot 10^{-4}$ М раствор галлия. Раствор реагента красителя получали растворением соответствующей его навески в дистиллированной воде.

В условиях оптимальной кислотности в водной фазе образуется ионный ассоциат хлоргаллата АО, хорошо экстрагируемый дихлорэтаном из

равной по объему водной фазы [5,6]. Экстракт имеет зеленую флуоресценцию, интенсивность которой зависит от концентрации содержащегося в нем ионного ассоциата АО.

Спектры поглощения этих экстрактов были сняты на приборах СФ-4 и СФ-10, спектр флуоресценции—на СФ-4 и УМ-2 с пристроенным к ним самопишущим потенциометром. Флуоресценцию возбуждали ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. Максимум поглощения экстракта наблюдался при 500 нм, а максимум флуоресцентного испускания—при 525 нм. Для измерения яркости флуоресценции был сконструирован прибор по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФЮ-1. Возбуждение флуоресценции осуществляли лампой накаливания (8 в, 25 вт). Первичными светофильтрами служили образцовые цветные стекла СЗС-21 + СС4, а вторичным светофильтром—стекло ОС-13.

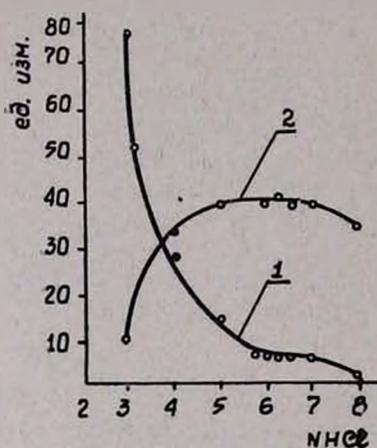


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов: 1— „холостого“; 2—хлоргаллата АО (измерено по отношению к „холостому“). $[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М, $[АО] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ М.

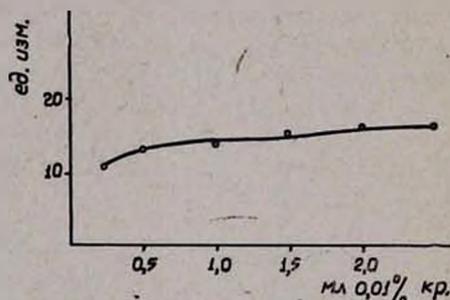


Рис. 2. Влияние концентрации АО на интенсивность флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлоргаллата АО (измерено по отношению к „холостому“). $[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-7}$ М.

Была изучена зависимость яркости флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлоргаллата АО от кислотности водной фазы (рис. 1).

Согласно данным рис. 1, экстракты, полученные из 5—7 н по соляной кислоте водной фазы, при равной концентрации галлия обладают одинаковой флуоресценцией. Последняя остается постоянной в течение 5 часов. В дальнейших опытах экстрагирование исследуемого ионного ассоциата проводили из 6 н по соляной кислоте водной фазы.

Изучение влияния концентрации реагента АО на яркость флуоресценции показало, что оптимальной является его $2,3 \cdot 10^{-5}$ М концентрация в конечном объеме водной фазы (рис. 2).

Для уменьшения флуоресценции «холостого» опыта в водную фазу вводили 0,5 мл 15—20%-ного раствора хлорида титана(III) в 6 н соляной кислоте [5].

Калибровочный график прямолинеен в интервале концентрации 0,005—0,1 мкг Ga/мл водной фазы.

Чувствительность метода, оцененная по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов, составляет 0,025 мкг Ga/5 мл. Возможность определения указанного количества галлия была подтверждена экспериментально.

Серия опытов была посвящена изучению влияния сопутствующих галлию элементов на яркость флуоресценции. К 5 мл водной фазы, содержащей 0,1 мкг Ga, вводили разные количества железа(III), алюминия(III), цинка(II) и т. д. Предельно допустимые количества последних приведены в табл. 1.

Таблица 1

Избирательность экстракционно-флуориметрического определения галлия $[GaCl_4^-] = 2,86 \cdot 10^{-7} M$

Элемент	$K = \frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$	Элемент	$K = \frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$
Al	$1,6 \cdot 10^5$	Ge	$1,0 \cdot 10^3$
Ca	$4,4 \cdot 10^5$	Co	$8,6 \cdot 10^3$
Mg	$7,0 \cdot 10^5$	As(V)	$1,1 \cdot 10^3$
Zn	$1,4 \cdot 10^4$	Y	$4,0 \cdot 10^3$
Fe(III)	$1,0 \cdot 10^4$	Te(IV)	$8,0 \cdot 10^3$
Cd	$1,5 \cdot 10^4$	Se(IV)	$8,4 \cdot 10^3$
Ni	$3,0 \cdot 10^4$	In	$4,0 \cdot 10^3$
Mn(II)	$6,6 \cdot 10^4$	Cu	$5,5 \cdot 10^3$
Be	$4,0 \cdot 10^3$	Hg(II)	$3,5 \cdot 10^3$
Sc	$8,0 \cdot 10^3$	Au(III)	1,7 · 10
Tl(III)	мешает	Sb(V)	5,4

С целью дальнейшего повышения избирательности проводили предварительную экстракцию галлия бутилацетатом. На основании полученных данных разработан метод экстракционно-флуориметрического определения галлия в алюмосиликатных породах и солях алюминия. Надежность и чувствительность метода проверены введением добавок.

Результаты экстракционно-флуориметрического определения галлия АО обработаны методом математической статистики (табл. 2).

Ход определения. Навеску алюмосиликата в 0,5—1,0 г разлагают сплавлением с безводным карбонатом натрия*. Сплав растворяют в 6 н

* При определении галлия в солях алюминия навеску сразу же растворяют в 50 мл 6 н соляной кислоты, экстрагируют бутилацетатом и т. д.

растворе соляной кислоты, доводят объем полученного раствора той же кислотой до 50 мл и экстрагируют равным объемом бутилацетата. Затем реэкстрагируют галлий дистиллированной водой. Водную фазу выпаривают до состояния влажных солей. Добавляют 1,75 мл 0,01 %-ного водного раствора АО; 1,75 мл 12 н HCl и 1,25 мл 15 %-ного раствора хлорида титана в 6 н соляной кислоте. Объем полученного раствора доводят до 25 мл 6 н соляной кислотой.

Таблица 2
Результаты экстракционно-флуориметрического определения галлия основным красителем АО ($\alpha = 0,95$; $n = 4-5$)

Содержание* Ga, %	Найдено Ga, %	Кoeffициент вариации	Доверит. интервал
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	4,2	$(5,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	4,4	$(1,52 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	5,2	$(5,64 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	13,8	$(1,37 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$

К каликвотам по 2,5 мл добавляют различные количества стандартного раствора галлия (при применении метода добавок) и доводят объем исследуемых растворов до 5 мл 6 н раствором соляной кислоты. Добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают в течение 1 минуты. Затем измеряют флуоресценцию экстракта; содержание галлия определяют с помощью калибровочного графика, построенного методом добавок.

При определении галлия в образцах с содержанием его $10^{-5} - 10^{-4}$ % стандартное отклонение средних результатов равно 5—10%. При навеске в 5 г** создается возможность его флуориметрического определения в пробах с содержанием галлия 10^{-5} %.

Отличаясь простотой, быстротой и достаточной чувствительностью, метод обладает высокой избирательностью.

ԳԱՎԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈԳՈՍՅԱՆ Ե Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մշակված է գալիումի հետքային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ եղանակ, հիմնված ալրիդինային նարնշագույնի ըլորգալլատի

* Определено экстракционно-абсорбциометрическим методом [6] ($n \cdot 10^{-4}$ %) с дальнейшим разбавлением пробы ($n \cdot 10^{-5}$ %).

** В этом случае целесообразнее предварительно разлагать навеску алюмосиликата плавиковой кислотой.

դիրքորէթանային էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի պայծառութեան շարժման վրա: Ընտրողականութունը մեծանում է 6ն աղաթթվի լուծույթից գալլիումը բուտիլացետատով նախապես էքստրակտելու միջոցով: 10^{-5} — 10^{-4} % պարունակությամբ նմուշներում գալլիում որոշելիս միջին արդյունքների ստանդարտ շեղումը հավասար է 5—10%: 5գ կշռանքի դեպքում հնարավորություն է ըստեղծվում այն որոշել 10^{-6} % պարունակող նմուշներում: Եղանակը կիրառելի է ալյումասիլիկատային նմուշներում և ալյումինիումի աղերում գալլիումը որոշելու նպատակով:

Մեթոդն աչքի է ընկնում պարզությամբ, արագությամբ, բավարար զգայնությամբ և բարձր ընտրողականությամբ:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM

L. A. GRIGORIAN, A. N. POGHOSSIAN and V. M. TARAYAN

An extraction — fluorometric method for the determination of traces of gallium has been worked out by measuring the intensity of fluorescence of dichlorethan extracts of gallium chloride using acridine orange. If gallium is extracted in advance from 6 N hydrochloric acid solutions by butylacetate then the specificity of the method is increased. It has been shown that the method may be used to determine gallium in aluminosilicates or in aluminium salts containing 10^{-6} % Ga.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Щербов, Н. В. Кагарлицкая, Тр. Казахского научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 5, 1961, стр. 255.
2. Г. И. Кучмистая, Зав. лаб., 27, 377 (1961).
3. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбакян, В. М. Тараян, ДАН Арм. ССР, 54, 229 (1972).
4. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 27, (1972).
5. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 23, 410 (1970).
6. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, Зав. лаб., 38, 556 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 642.11+547.475.1

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНЯТЯН, Э. А. ЯГУБЯН и М. Т. ДАНГЯН

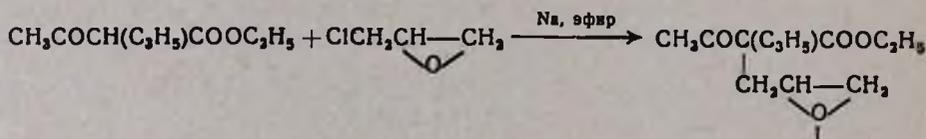
Ереванский государственный университет

Поступило 23 IX 1971

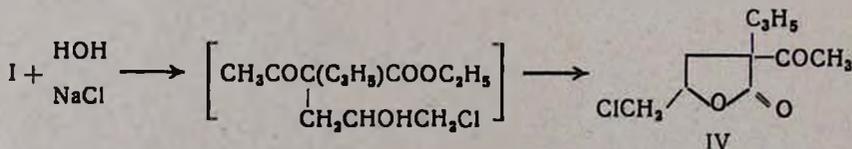
Синтезирован этиловый эфир аллилглицидилацетоуксусной кислоты (I). Сернокислотным гидролизом I, а также полученных ранее [1] бутил-(II) и амил-(III)-глицидил-ацетоуксусных эфиров синтезированы соответствующие замещенные γ -валеролактоны VII, VIII, IX и изучены их некоторые превращения.

Библ. ссылки 4.

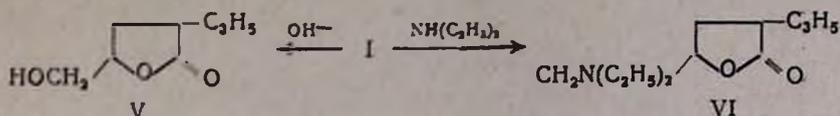
Взаимодействием аллилацетоуксусного эфира с эпихлоргидрином в присутствии натрия в эфире получены аллилглицидилацетоуксусный эфир (I) с выходом 20 и 80% олигомера. В ИК спектре соединения I обнаружены полосы поглощения при 866, 940 $\left(\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \right)$, 1706 (C=O кетона), 1735 (C=O эфира) и 1670 см^{-1} (C=C).



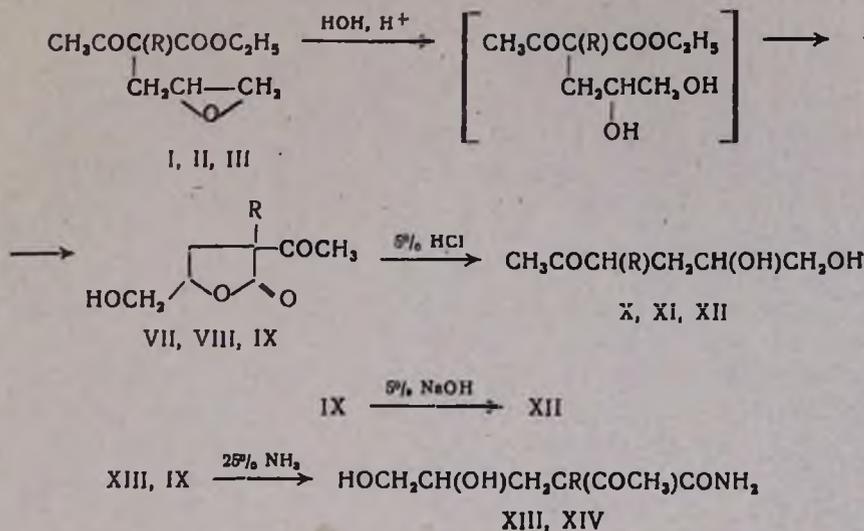
α -Ацетил- α -аллил- δ -хлор- γ -валеролактон (IV) получен из пропитанного органикой осадка соли, образовавшегося при получении эфира I.



При щелочном гидролизе I получается α -аллил- δ -окси- γ -валеролактон (V), а взаимодействием I с диэтиламино при 40° — α -аллил- δ -диэтиламино- γ -валеролактон (VI). В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для C=O лактона (1770), C=O эфира (1730) C—O—C (1291—1256) и для двойной связи (1668 см^{-1}).



Кислотным гидролизом эфира I и синтезированных ранее [1] бутил- (II) и амил- (III)-глицидилацетоуксусных эфиров получены замещенные γ -валеролактоны VII, VIII, IX, синтез и некоторые превращения которых представлены на схеме:



I, VII, X, R=C₂H₅; II, VIII, XI, XIII, R=C₄H₉; III, IX, XII, XIV, R=C₅H₁₁.

При кислотном гидролизе соединений I, II, III сначала образуются α -замещенные α -(2,3-диоксипропил)ацетоуксусные эфиры, которые при перегонке превращаются в лактоны VII, VIII, IX. Структура последних подтверждается ИК спектроскопически и химическими превращениями. В ИК спектрах обнаружены характерные частоты C=O в открытой цепи (1726—1710), C=O лактона (1770), OH-группы (3450—3400) и двойной связи (1670 см⁻¹).

Лактоны VII, VIII, IX декарбоксилировались после обработки 5%-ной соляной кислотой в кетоспирты X, XI, XII. Окисный цикл I, II и III размыкается со стороны первичного углеродного атома подобно тому, как это имеет место при размыкании цикла других эфиров глицида [2,3]. В ИК спектрах кетоспиртов X, XI, XII отсутствовали поглощения, характерные для лактонного карбонила, и имелись полосы поглощения при 1720—1716 (C=O в ацетильной группе), 3500—3400 (OH) и 1670 см⁻¹ (C=C). Кроме того, строение кетоспиртов X—XII подтверждено получением XII щелочным гидролизом IX.

Взаимодействием VIII и IX с 25%-ным водным раствором аммиака, судя по данным анализа, получены ожидаемые амиды XIII и XIV.

Экспериментальная часть

Получение аллилглицидилацетоуксусного эфира (I). К 600 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют 17,2 г мелконарезанного натрия и прикапывают 128 г аллилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 40 минут, затем при комнатной температуре по каплям добавляют 70 г эпихлоргидрина. Содержимое колбы нагревают до нейтральной реакции. Образовавшуюся соль отделяют от эфирного слоя, который сушат безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 24 г (20%) I с т. кип. 102—104°/1 мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0670. Найдено MR_D 58,025, вычислено 58,27. Найдено %: С 64,0; Н 8,5. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,95.

В перегонной колбе остается около 100 г (80%) вязкой, неперегоняющейся массы (олигомер I). Ее растворяют в ацетоне и осаждают пегролейным эфиром. Получают 40 г (32%) очищенного олигомера. Найдено %: С 63,34; Н 8,0. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,95.

Осадок, отделенный от реакционной смеси, растворяют в воде подкисленной соляной кислотой. Образовавшийся маслянистый слой отделяют от водного, водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки, присоединив к маслянистому слою, высушивают серноокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме; получают IV с т. кип. 140—145°/1 мм; n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,1495. Найдено MR_D 52,8, вычислено 52,25. Найдено %: С 55,7; Н 6,3; Cl 16,4. $C_{10}H_{12}O_3Cl$. Вычислено %: С 52,42; Н 6,0; Cl 16,39.

Получение α -аллил- β -окси- γ -валеролактона (V). К раствору 12,3 г гидроокиси натрия в 8,5 мл воды по каплям добавляют 14,4 г I. Смесь нагревают на водяной бане 3—4 часа и далее обрабатывают как в [4]. Выход 5,4 г (55%); т. кип. 155—160°/4 мм; n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,0893. Найдено MR_D 40,22, вычислено 38,67. Найдено %: С 61,32; Н 8,2. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,3; Н 7,7.

Получение α -аллил- β -диэтиламино- γ -валеролактона (VI). Смесь 3,6 г (0,016 моля) I, 1,16 г (0,016 моля) диэтиламина и 0,08 мл воды нагревают в течение 4 часов при 40° и перегоняют в вакууме при 108—113°/0,5 мм. Получают 2,14 г (53,3%) VI; n_D^{20} 1,4650. Найдено %: Н 5,4. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено %: Н 5,5. Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (бензол : этанол, 10 : 0,5; проявитель — пары йода) дает одно пятно с $R_f = 0,58$.

Получение α -ацетил- α -алкил(аллил)- γ -валеролактонов (VII—IX). Смесь 0,03 моля соответствующего алкил(аллил)глицидилацетоуксусного эфира (I, II, III), 13,6 мл воды и 0,16 г концентрированной серной кислоты нагревают на водяной бане при 75—80° в течение 3 часов. Нейтрализуют небольшим количеством поташа и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат серноокислым магнием, удаляют эфир, перегоняют остаток в вакууме и получают соответственно VII, VIII, IX.

α -Ацетил- α -аллил- δ -окси- γ -валеролактон (VII) — выход 46%; т. кип. 130—135°/6 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,1231. Найдено MR_D 49,18, вычислено 48,93. Найдено %: С 60,8; Н 6,8. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 60,6; Н 7,0.

α -Ацетил- α -бутил- δ -окси- γ -валеролактон (VIII) — выход 71,5%; т. кип. 153—155°/1 мм; т. пл. 52°. Найдено %: С 61,3; Н 8,7. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,68; Н 8,41.

α -Ацетил- α -амил- δ -окси- γ -валеролактон (IX) — выход 63%; т. кип. 152—153°/1 мм; т. пл. 40°. Найдено %: С 63,6; Н 8,6. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,1; Н 8,8.

Декарбоксилирование VII, VIII, IX. Смесь 0,01 моля соответствующего α -алкил(аллил)- α -ацетил- δ -окси- γ -валеролактона (VII, VIII или IX) и 8,9 мл 5%-ной соляной кислоты нагревают на водяной бане при 60—70° 8 часов до полного прекращения выделения углекислого газа. Затем насыщают поташом, экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат сернокислым магнием, удаляют эфир, а остаток перегоняют в вакууме и получают соответственно X, XI, XII.

1,2-Диокси-4-ацетилгептен-6 (X) — выход 60%; т. кип. 125°/2 мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0500. Найдено MR_D 46,45, вычислено 46,38. Найдено %: С 62,8; Н 8,9. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,5; Н 9,3.

1,2-Диокси-4-ацетилгексан-6 (XI) — выход 57%; т. кип. 159—161°/1 мм; т. пл. 43°. Найдено %: С 63,9; Н 10,8. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 63,8; Н 10,6.

1,2-Диокси-4-ацетилнонан (XII) — выход 60%; т. кип. 170—175°/4 мм; т. пл. 57°. Найдено %: С 65,8; Н 11,1. $C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 65,3; Н 10,9.

Щелочной гидролиз IX. К 0,3 г (0,0013 моля) IX добавляют 0,078 г 5%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревают 7 часов, затем обрабатывают. Получают 0,26 г (55,1%) XII; т. кип. 169—170°/4 мм; т. пл. 56—57°. Смесь XII, полученного двумя способами, депрессии точек плавления не дает.

Аммонолиз VIII и IX. Смесь 0,008 моля соответствующего α -ацетил- α -алкил- δ -окси- γ -валеролактона (VIII или IX), 16 мл 25%-ного водного раствора аммиака при комнатной температуре взбалтывают 30 минут, затем оставляют на один день. После удаления воды масляобразную жидкость высушивают над хлористым кальцием; при этом продукт кристаллизуется и получают соответственно XIII и XIV.

Амид α -ацетил- α' -бутил- γ , δ -диоксивалериановой кислоты (XIII) — выход 58,5%; т. пл. 51°. Найдено %: N 5,74. $C_{11}H_{21}NO_4$. Вычислено %: N 6,06.

Амид α -ацетил- α -амил- γ , δ -диоксивалериановой кислоты (XIV) — выход 57%; т. пл. 46°. Найдено %: N 5,53. $C_{12}H_{23}NO_4$. Вычислено %: N 5,71.

При нагревании XIII или XIV с 10%-ным водным раствором едкого натра выделяется аммиак, что указывает на присутствие в XIII и XIV амидной группы.

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ, Է. Ա. ԿՅՈՒԲՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ վ ռ փ ո լ մ

Բացարձակ եթերի միջավայրում ալկիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և էպիքլորհիդրինի փոխազդմամբ ստացվել են ալկիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերը և նրա օլիգոմերը: Ստացվող էպօքսիդի ելքի վրա խիստ ազդում են տեղակալիչը և ռեակցիոն միջավայրը:

Ստացված էպօքսիդները թթվային հիդրոլիզի ենթարկելիս լավ ելքերով գոյանում են α -ալկիլ- α -ացետիլ- δ -օքսի- γ -վալերալակտոններ, որոնց դեկարբօքսիլմամբ գոյանում են բուտիլ տեղակալիչի դեպքում՝ 1,2-դիօքսի-4-ացետիլօկտան, ամիլ տեղակալիչի դեպքում՝ 1,2-դիօքսի-4-ացետիլնոնան և ալիլ տեղակալիչի դեպքում՝ 1,2-դիօքսի-4-ացետիլհեպտեն-6:

Ալիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերները հիմնային հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում է α -ալիլ- δ -օքսի- γ -վալերալակտոն:

Նույն էպօքսիդը դիէթիլամինի հետ փոխազդելիս ստացվում է α -ալիլ- δ -դիէթիլամինա- γ -վալերալակտոն:

Բուտիլ-, ամիլգլիցիդիլացետոքացախաթթվերի էթիլէսթերների և ամոնիակի 25% -անոց ջրային լուծույթի փոխազդմամբ ստացվում են α -ալկիլ- γ , δ -դիօքսիվալերիանաթթվերի ամիդներ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF ETHYL ESTERS
OF ALKYLGLYCIDYLACETOACETIC ACIDS

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BOUNIATIAN, E. A. YAGHOUBIAN
and M. T. DANGHIAN

Ethyl-, butyl-, amyl-glycidylacetoacetic acid esters have been prepared (1) and subjected to hydrolysis by sulfuric acid which leads to the formation of γ -valerolactones. Some transformations of the lactones have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Թ. Դանգյան, Յ. Ա. Կյուբյան, Արմ. քիմ., 24, 888 (1971).
2. Van Zyl, G. Zuidema, P. Kromm, J. Zack, J. Am. Chem. Soc., 75, 5002 (1953).
3. Փ. Գ. Пономарев Н. И. Колтева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).
4. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Թ. Կարապետյան, Մ. Թ. Դանգյան, Արմ. քիմ. թ. 22, 904 (1969).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α -ЗАМЕЩЕННЫХ γ -КАРБОКСИ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Ш. А. КАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1971

Разработан способ получения α -замещенных γ -валеролактон- γ -карбоновых кислот, исходя из α -замещенных γ -бромацетилвалеролактонов через пиридинный комплекс. Взаимодействием полученных карбоксилактонов с хлористым тионилом получены их хлорангидриды. Последние обычными методами превращены в эфиры и анилиды α -замещенных γ -валеролактон- γ -карбоновых кислот.

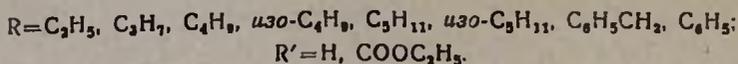
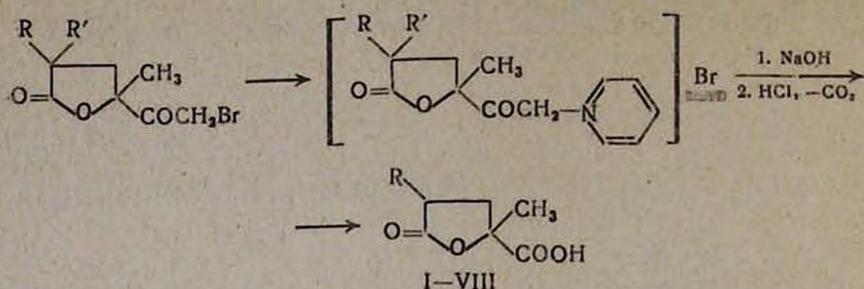
Табл. 4, библиограф. ссылки 16.

Среди карбоксилактонов сравнительно мало изучены γ -карбокси-бутиролактоны.

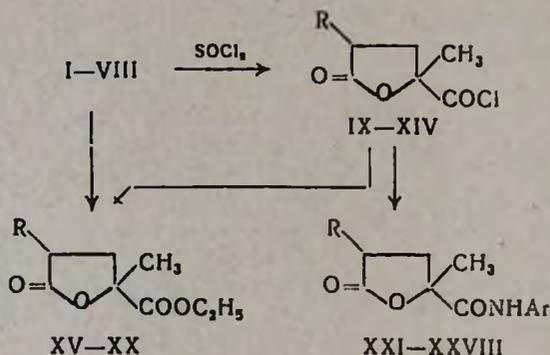
Лактоны указанного типа синтезированы самыми различными методами: окислением изокaproновой кислоты [1], γ -метил- γ -валеролактона и теребиновой кислоты [2—4], циангидринным синтезом из акролеина [5] и леулиновой кислоты [6]. Сравнительно мало работ посвящено синтезу α -замещенных γ -карбоксибутиролактонов. К таким методам относятся: окисление феландрена до α -изопропил- γ -карбоксибутиролактона [7], галогенирование метилглутаровой кислоты [8], многостадийный синтез α -изопропил- γ -карбоксибутиролактона из изопропилаллилуксусной кислоты [9], из α -замещенных δ -окси- γ -валеролактонов окислением хромовым ангидридом [10]. Общим методом является окисление замещенных γ -хлораллил- [11] и γ , γ -дихлораллилуксусных кислот надкислотами [12]. Ранее нами был разработан новый способ получения α -замещенных γ -карбоксибутиролактонов из 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей [13].

Известно [14], что метилкетоны превращаются в карбоновые кислоты нагреванием кетонов с йодом в присутствии пиридина с последующим разложением образовавшегося комплекса едким натром.

Учитывая это обстоятельство, с целью получения α -замещенных γ -карбокси- γ -валеролактонов из α -алкил- α -карбэтокси- γ -ацетил- γ -валеролактонов [15] последние нагревали с йодом в среде пиридина и после соответствующей обработки получали ничтожное количество (3—4%) вышеупомянутого карбоксилактона. Последующие всевозможные варьирования в условиях этой реакции не давали положительных результатов. В дальнейшем в качестве исходных продуктов использовали синтезированные нами α -алкил- α -карбэтокси- γ -бромацетил- и α -алкил- γ -бромацетил- γ -валеролактоны [16] с разработкой новых вариантов и условий проведения реакции, а именно, взаимодействием указанных бромацетиллактонов с пиридином в среде абсолютного толуола при 20—30° с последующим омылением 10—20%-ным раствором едкого натра.



Полученные α -замещенные γ -карбоксит- γ -валеролактоны (I—VIII) взаимодействием с хлористым тиоилом превращены в хлорангидриды α -замещенных γ -валеролактон- γ -карбоновых кислот (IX—XIV), а из последних обычными методами получены эфиры XV—XX и амиды карбоксилактонов XXI—XXVIII:



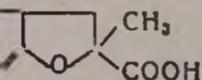
Экспериментальная часть

α -Замещенные γ -карбоксит- γ -валеролактоны (I—VIII, табл. 1). К 0,05 моля α -замещенного α -карбэтокси- γ -бромацетил- γ -валеролактона, растворенного в 10—15 мл абсолютного толуола, добавляют 0,1 моля сухого пиридина так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25—30° (в противном случае пиридиновый комплекс трудно осаждается). Смесь оставляют на ночь, после чего к затвердевшей массе приливают 75 мл (0,25 моля) 10%-ного раствора едкого натра и при перемешивании нагревают на водяной бане 2—3 часа. По охлаждении подкисляют соляной кислотой и тщательно экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток декарбосилируют в вакууме водоструйного насоса (30—40 мм) и полученный γ -карбоксилактон перегоняют в вакууме.

Хлорангидриды α -замещенных γ -валеролактон- γ -карбоновых кислот (IX—XIV, табл. 2). Смесь 0,1 моля α -замещенной γ -валеро-

№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}
I	C_2H_5	60	155—157/1,5	1,4590
II	C_3H_7	60	150—151/1	1,4618
III	C_4H_9	62	168—170/2	—
IV	<i>изо</i> - C_4H_9	70	162—164/1,5	1,4618
V	C_5H_{11}	76	162—164/2	—
VI	<i>изо</i> - C_5H_{11}	75	159—161/1	1,4610
VII	$C_6H_5CH_2$	60	202—206/1	1,5282
VIII	C_6H_5	61	206—208/1	—

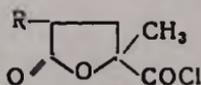
Таблица 1



Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з. %				Эквивалент	
		С		Н		найдено	вычислено
		найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
72—73	C ₈ H ₁₂ O ₄	55,72	55,81	6,85	6,97	171,8	172
52—53	C ₉ H ₁₄ O ₄	57,95	58,06	7,41	7,52	185,9	186
87—88	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	59,90	60,00	7,89	8,00	199,8	200
59—60	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	59,88	60,00	7,91	8,00	199,9	200
58—59	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	61,57	61,68	8,25	8,36	213,9	214
69—70	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	61,60	61,68	8,27	8,36	213,8	214
134—135	C ₁₃ H ₁₄ O ₄	66,58	66,66	5,90	5,94	233,9	234
123—124	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	65,32	65,45	5,36	5,45	219,9	220

№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}
IX	C_2H_5	76	107—108/2	1,1917
X	C_3H_7	78	113—114/2	1,1588
XI	C_4H_9	88	114—115/1	1,1289
XII	<i>нзо</i> - C_4H_9	79	116—118/2	1,1316
XIII	C_5H_{11}	82	123—124/2	1,1076
XIV	<i>нзо</i> - C_5H_{11}	86	120—122/2	1,1026

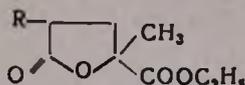
Таблица 2



n_D^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з. %					
		С		Н		Сl	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,4600	$C_8H_{11}ClO_2$	50,24	50,39	5,65	5,77	18,58	18,63
1,4603	$C_9H_{13}ClO_2$	52,70	52,81	6,24	6,35	17,26	17,35
1,4610	$C_{10}H_{15}ClO_2$	54,80	54,91	6,74	6,86	16,05	16,2
1,4612	$C_{10}H_{15}ClO_2$	54,84	54,91	6,78	6,86	16,1	16,2
1,4615	$C_{11}H_{17}ClO_2$	56,68	56,77	7,20	7,31	15,14	15,26
1,4610	$C_{11}H_{17}ClO_2$	56,65	56,77	7,15	7,31	15,18	15,26

лактон- γ -карбоновой кислоты и 0,12 моля хлористого тионила в 100 мл абсолютного бензола на 1—2 часа оставляют при комнатной температуре, потом нагревают на водяной бане до полного выделения хлористого водорода и сернистого газа. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 3



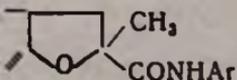
№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %			
							С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
XV	C_2H_5	70	113—114/1	1,0716	1,4420	$C_{10}H_{16}O_4$	59,85	60,00	7,90	8,00
XVI	C_3H_7	76	117—118/1	1,0495	1,4425	$C_{10}H_{18}O_4$	61,54	61,68	8,30	8,41
XVII	C_4H_9	80	121—122/1	1,0306	1,4430	$C_{12}H_{20}O_4$	63,20	63,16	9,05	8,77
XVIII	изо- C_4H_9	79	119—120/1	1,0318	1,4432	$C_{12}H_{20}O_4$	63,05	63,16	8,90	8,77
XIX	C_5H_{11}	82	125—127/1	1,0159	1,4435	$C_{13}H_{22}O_4$	64,32	64,46	9,00	9,09
XX	изо- C_5H_{11}	84	122—123/1	1,0142	1,4440	$C_{13}H_{22}O_4$	64,20	64,46	9,04	9,09

Этиловые эфиры α -замещенных γ -валеролактон- γ -карбоновых кислот (XV—XX, табл. 3). Смесь 0,1 моля α -замещенного γ -валеролактон- γ -карбоновой кислоты, 150—200 мл абсолютного этанола и 3—4 мл концентрированной серной кислоты кипятят на водяной бане 8—10 часов. Отгоняют спирт, остаток по охлаждению разбавляют водой, нейтрализуют раствором соды. Отделяют маслянистый слой, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Эфиры XV—XX обычным методом получены также из хлорангидридов IX—XIV.

Анилиды α -бутил(изоамил)- γ -валеролактон- γ -карбоновых кислот (XX—XXIII, табл. 4). К смеси 0,0045 моля хлорангидрида α -бутил(изоамил)- γ -валеролактон- γ -карбоновой кислоты и 5—10 мл абсолютного бензола добавляют 0,009 моля амина. Смесь перемешивают и оставляют на ночь, затем подкисляют разбавленной (1:2) соляной кислотой. Отделившийся осадок фильтруют, промывают подкисленной водой и перекристаллизовывают из гептана или гептан-бензола.

№ соединения	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °С
XXI	C_4H_9	C_6H_5	90	109—110
XXII	C_4H_9	<i>м</i> - $CH_3C_6H_4$	92	74—75
XXIII	C_4H_9	<i>п</i> - $CH_2OC_6H_4$	88	74—76
XXIV	C_4H_9	<i>м</i> - $O_2NC_6H_4$	85	83—84
XXV	C_4H_9	α - $C_{10}H_7$	82	98—100
XXVI	<i>изо</i> - C_8H_{11}	C_6H_5	92	93—95
XXVII	<i>изо</i> - C_8H_{11}	<i>м</i> - $CH_3C_6H_4$	93	90—92
XXVIII	<i>изо</i> - C_8H_{11}	α - $C_{10}H_7$	89	109—110

Таблица 4



Молекулярная формула	А н а л и з, %						Цвет
	С		Н		N		
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	69,70	69,81	7,55	7,63	5,00	5,09	белый
C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	70,50	70,58	7,86	7,95	4,73	4,84	телесный
C ₁₇ H ₂₃ NO ₄	66,22	66,88	7,58	7,54	4,60	4,59	белый
C ₁₈ H ₂₅ N ₂ O ₅	59,70	60,00	6,31	6,25	8,74	8,75	желтый
C ₂₀ H ₂₇ NO ₃	74,18	73,84	7,50	7,07	4,3	4,31	сиреневый
C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	70,48	70,58	7,82	7,95	4,68	4,8	белый
C ₁₈ H ₂₅ NO ₃	71,14	71,28	8,15	8,25	4,70	4,62	телесный
C ₂₁ H ₂₉ NO ₃	74,20	74,33	7,25	7,37	4,5	4,12	сиреневый

α -ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ γ -ԿԱՐԲՕՔՍԻ- γ -ՎԱԼԵՐՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Շ. Լ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է α -տեղակալված γ -բրոմացետիլվալերոլակտոններից α -տեղակալված γ -կարբոքսի- γ -վալերալակտոնների սինթեզի եղանակը Ստացված կարբոքսի ակտոնների և թիոնիլի քլորիդի փոխազդմամբ ստացված են նրանց քլորանհիդրիդները, վերջինները փոխարկված են α -տեղակալված γ -վալերալակտոն- γ -կարբոնաթթուների էսթերների և անիլիդների:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF α -SUBSTITUTED
 γ -CARBOXY- γ -VALEROLACTONES

M. G. ZALINIAN, Sh. H. KAZARIAN and M. T. DANGHIAN

Preparation of α -substituted γ -valerolactone- γ -carbonic acid from α -substituted γ -bromoacetylvalerolactone is described through the pyridine complex formation. Preparation of chlorohydrates is also described. These compounds have been transformed by known methods to the ethers and anilides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Brecht, J. B. Kerchow, Ber., 32, 3661 (1899).
2. J. Brecht, Ber., 32, 3665 (1899).
3. J. Brecht, Ber., 13, 748 (1880).
4. J. Brecht, Lieb. Ann., 366, 56 (1909).
5. Яп. пат. 3877 (1960) [РЖХ 6Л167 (1967)].
6. Яп. пат. 4325 (1955) [РЖХ 51213 (1958)].
7. T. A. Henry, H. Paget, J. Chem. Soc., 1928, 70 [С. А. — 1346 (1928)].
8. G. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1925, 127, 187 [С. А. — 1408 (1825)].
9. M. Sultes, Helv. Chem. Acta, 29, 1488 (1946).
10. С. В. Аракелян, Канд. дисс., Ереван, 1960.
11. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 12, 353 (1959); 15, 253 (1962); ЖОХ, 31, 1643 (1961).
12. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 2, 1713 (1966); 4, 1588 (1968).
13. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, В. С. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 643 (1971).
14. Вейганд-Хильдегат, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 839.
15. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6 1778 (1970).
16. Ш. А. Казарян, М. Г. Зилинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 8, 177 (1972).

СИНТЕЗ 1,1-ДИАРИЛ-2-ГАЛОИДЭТАНОВ И ИХ
 НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. А. ВАРТАНЯН, А. Г. ВАРТАНЯН и Е. А. АРАРАТЯН

Поступило 7 XII 1971

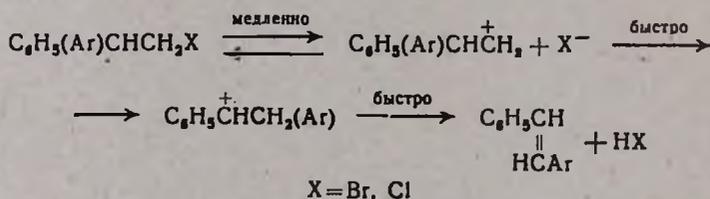
Ереванский физический институт

Описан синтез 1,1-диарил-2-галлоидэтанов из 1,2-дигалоид-1-фенилэтанов. Первичный галоид в присутствии $TiCl_4$ при комнатной температуре не аступает в реакцию Фриделя—Крафта. При термическом дегидрогалогенировании в высококипящих протонных растворителях 1,1-диарил-2-галлоидэтанов перегруппировываются в транс-диарилэтилены.

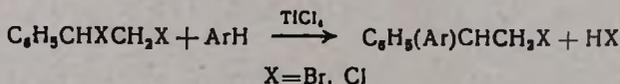
Табл. 3, библиографических ссылок 15.

Исследования в области синтеза диарилэтиленов стали интенсивно развиваться после того, как была установлена сцинтилляционная активность монокристалла стильбена [1—4].

Синтезы диарилэтиленов описаны в литературе [5—12]. Предлагаемый нами метод синтеза основан на внутримолекулярной перегруппировке 1,1-диарил-2-галлоидэтанов в высококипящих протонных растворителях по механизму Вагнера—Меервейна, согласно схеме:



Исходные 1,1-диарил-2-галлоидэтанов впервые синтезированы Хеппом [13] по методу Байера [14]. Разработанный нами метод [15] получения 1,1-диарил-2-бром(хлор)этанов основан на алкилировании ароматических углеводородов дигалоидэтиларилабензолами в присутствии четыреххлористого титана, согласно схеме:



При наличии одной электронодонорной группы в ароматическом кольце в качестве растворителей служили сами алкилируемые углеводороды (бензол, толуол, кумол, фенилциклогексан, дифенилметан и т. п.). При наличии же двух и более таких групп (*п*-, *о*-, *м*-ксилолы, мезитилен,

дурил и др.) реагирующие вещества брались в эквимольных соотношениях, так как даже при комнатной температуре образуются триарилэтаны. В этих случаях нарушение селективности алкилирования ароматических углеводородов обусловлено их большей нуклеофильностью.

При избытке $TiCl_4$ как при комнатной температуре, так и при небольшом ее повышении выход основных продуктов резко уменьшается и затрудняется их выделение. Образование побочных продуктов следует объяснить частичным дегидрогалогенированием продуктов реакции, в результате чего образуются полимерные продукты.

Строение полученных диарилгалоидэтанов подтверждено их превращением в соответствующие несимметричные диарилэтилены, многие из которых описаны в литературе.

При термическом разложении 1,1-диарил-2-галоидэтанов наряду с другими продуктами образуются соответствующие *транс*-диарилэтилены. При кипячении в апротонных высококипящих растворителях (фенилциклогексан) происходит разложение с выделением галоидоводорода; диарилэтилены не образуются.

Экспериментальная часть

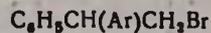
1,1-Дифенил-2-бромэтан. К раствору 100 г α,β -дибромэтилбензола в 400 мл сухого бензола при перемешивании небольшими порциями в течение 5 минут прибавлено 42 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего реакционная смесь при помешивании слита на лед. К расслоившейся смеси прибавлен эфир, органический слой отделен от водного, последний промыт новой порцией эфира, присоединенной к эфиру-бензольному раствору. Раствор промыт водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки растворителей остаток перегнан в вакууме; вещество в приемнике закристаллизовалось (табл. 1).

Так же получены 1-фенил-1-толил-2-бромэтан и 1-фенил-1-(4-циклогексофенил)-2-бромэтан (табл. 1).

1-Фенил-1-(*n*-кумил)-2-бромэтан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола в 100 мл кумола при перемешивании небольшими порциями в течение 3 минут прибавлено 11 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 5 часов, после чего слита на лед. Органический слой отделен от водного, последний промыт эфиром, присоединен к основному продукту. После отгонки эфира избыток кумола отогнан с водяным паром; оставшееся масло отделено от воды и растворено в эфире, эфирный слой высушен над хлористым кальцием и пропущен через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира получено 11 г (73%) светло-желтого вязкого масла (табл. 1).

1-Фенил-1,2-ди-(*n*-ксилил)этан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола в 100 мл *n*-ксилола при перемешивании в течение 3 мин. прибавлено небольшими порциями 6,5 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего слита на лед. Органический слой

Таблица 1



Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R_f
							С		Н		Br		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C_8H_5	45,0	62–63	170–175/3	—	—	$C_{14}H_{13}Br$	64,27	64,36	5,41	4,98	30,75	30,72	0,71*
$CH_2C_6H_4$	69,9	—	154–158/8	1,2712	1,5975	$C_{15}H_{13}Br$	65,30	65,49	5,42	5,49	29,45	29,00	0,43**
$(CH_2)_2CHC_6H_4$	73,0	—	—	1,2380	1,5828	$C_{17}H_{16}Br$	—	—	—	—	22,60	23,10	0,80*
<i>o</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	68,0	71–72	145–151/1	—	1,5970	$C_{16}H_{17}Br$	66,65	66,43	5,88	5,84	27,80	27,68	0,90***
<i>m</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	55,3	43	—	—	—	$C_{16}H_{17}Br$	—	—	—	—	28,15	27,68	0,77****
<i>p</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	68,1	70–71	—	—	—	$C_{16}H_{17}Br$	67,14	66,43	6,00	5,88	28,00	27,68	0,55**
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	62,0	—	—	1,2207	1,5951	$C_{21}H_{19}Br$	71,81	71,96	5,30	5,41	—	—	—
$C_6H_5C_6H_4$	70,1	67–68	—	—	—	$C_{20}H_{17}Br$	71,07	71,09	5,30	5,44	—	—	0,80****
$C_6H_5OC_6H_4$	57,7	—	—	1,3401	1,6055	$C_{20}H_{17}OBr$	67,70	68,00	4,88	4,81	—	—	0,61**
$C_6H_{11}C_6H_4$	58,3	—	152–157/1	—	—	$C_{26}H_{23}Br$	—	—	—	—	23,15	23,32	0,48**

* Окись алюминия. Степени активности, растворитель — петролейный эфир—хлороформ, 9:1; проявитель — йод.

** Растворитель — петролейный эфир.

*** Растворитель — петролейный эфир—ацетон, 9:1.

**** Растворитель — петролейный эфир—хлороформ, 6:1.

отделен, водный промыт эфиром, присоединенным к основному продукту. После удаления растворителей оставшаяся, пропитанная маслом кристаллическая масса отжата, растерта с ацетоном и дважды перекристаллизована из спирта (кипячение с углем). Получено 14 г (76,9%) бесцветных кристаллов с т. пл. 80—81°. Найдено %: С 92,17; Н 8,35; мол. вес 314 (определен масс-спектрометрически). Вычислено %: С 92,30; Н 8,28; мол. вес 314.

Тем же путем из дибромстирола и мезитилена получен 1-фенил-1,2-димезитилэтан; выход 7 г (40,86%), т. пл. 111—112°. Найдено %: С 90,69; Н 8,9; мол. вес 344 (определен масс-спектрометрически). $C_{26}H_{30}$. Вычислено %: С 91,23; Н 8,77; мол. вес 342.

Аналогично из *o*-, *p*-, *m*-ксилолов получены 1-фенил-1,2-ди(*o*-ксилил)-этан и 1-фенил-1,2-ди(*m*-ксилил)этан, соответственно.

1-Фенил-1-(3',4'-диметилфенил)-2-бромэтан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола и 5,3 г *o*-ксилола в 100 мл хлорбензола при перемешивании в течение 3 минут прибавлено 5,5 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего слита на лед. Органический слой отделен, водный промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. Эфир отогнан, хлорбензол перегнан с водяным паром, оставшееся масло отделено от воды растворением в эфире, раствор высушен над хлористым кальцием. После удаления эфира оставшееся масло при стоянии закристаллизовалось. Вещество перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) (табл. 1).

Аналогично получены 1-фенил-1-(2',4'-диметилфенил)-2-бромэтан и 1-фенил-1-(2',5'-диметилфенил)-2-бромэтан (табл. 1).

1-Фенил-1-бифенилил-2-бромэтан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола и 7,7 г дифенила в 100 мл четыреххлористого углерода прибавлено 5,5 мл $TiCl_4$, смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня. После обычной обработки и отгонки растворителей получено 12 г (70,1%) сырого кристаллического продукта. Вещество дважды перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) (табл. 1).

В тех же условиях получены 1-фенил-1-(*p*-анизил)-2-бромэтан, 1-фенил-1-(*p*-феноксифенил)-2-бромэтан и 1-фенил-1-(α -нафтил)-2-бромэтан (табл. 1).

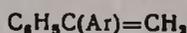
1,1-Дифенил-2-хлорэтан. К раствору 35 г (0,2 моля) 1-фенил-1,2-дихлорэтана в 200 мл бензола постепенно прибавлено 22 мл (0,2 моля) $TiCl_4$. Реакционная смесь оставлена на 24 часа при комнатной температуре. Смесь слита на лед, экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. После отгонки растворителей продукт перегнан при 1139—1140°/2 мм; при трении стеклянной палочкой кристаллизуется. После перекристаллизации из спирта т. пл. 38—39°. Выход 18,2 г (42,13%). Найдено %: Cl 16,39. $C_{14}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 16,40. ТСХ (окись алюминия, петролейный эфир) $R_f = 0,70$.

Аналогично получен 1-фенил-1-толил-хлорэтан, т. кип. 172—178°/5 мм; n_D^{20} 1,5826; выход 18,6 г (47%).

1-Фенил-1-бифенилил-2-хлорэтан. К раствору 17,5 г (0,1 моля) 1-фенил-1,2-дихлорэтана и 15,4 г (0,1 моля) дифенила в 100 мл четыреххлористого углерода постепенно прибавлено при перемешивании 11 мл (0,1 моля) $TiCl_4$. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре 48 часов. Продукт реакции слит на лед, затем экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой, высушен над $CaCl_2$. После удаления эфира 1-фенил-1-бифенилил-2-хлорэтан перекристаллизован из этилового спирта; т. пл. 76—77°. Выход 11,7 г (40%). ТСХ (на окиси алюминия, петролейный эфир) $R_f = 0,97$ и $R_f = 0,96$ (подвижная фаза — петролейный эфир, хлороформ, 1:2).

1-Фенил-1-арилэтилены. К 0,05 моля 1-фенил-1-арил-2-бромэтана при перемешивании постепенно прибавлен раствор 14 г (0,25 моля) едкого кали в 80 мл спирта. Раствор кипятился с обратным холодильником 4—5 часов, охлажденный раствор разбавлен большим количеством воды, экстрагирован эфиром, эфирный раствор тщательно промыт водой до нейтральной реакции и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира жидкие продукты перегонены в вакууме, а кристаллические перекристаллизованы из спирта. Выход и данные элементных анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2



Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_6H_5	69,0	—	110—112/3	1,6107	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—
$CH_3C_6H_4$	51,5	—	119—120 2—3	1,6025	$C_{15}H_{14}$	92,75	92,78	7,31	7,21
$C_6H_{11}C_6H_4$	39,4	99—100	—	—	$C_{20}H_{22}$	90,70	91,60	8,78	8,39
$(CH_3)_2CHC_6H_4$	46,7	—	175—178/10	—	$C_{17}H_{18}$	92,02	91,89	8,11	8,10
<i>o</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	64,5	84—85	—	1,5912	$C_{18}H_{16}$	91,95	91,02	8,58	7,71
<i>m</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	44,0	—	180—182/3	—	$C_{18}H_{16}$	91,02	91,02	7,74	7,71
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	32,5	28—29	—	—	$C_{21}H_{18}$	93,28	93,30	6,23	6,66
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	56,0	94	—	—	$C_{20}H_{18}$	93,82	94,02	6,58	6,25
$CH_3OC_6H_4$	19,0	74—75	—	—	$C_{18}H_{14}O$	—	—	—	—
α - $C_{10}H_7$	67,6	57—58	—	—	$C_{18}H_{14}$	93,82	93,50	6,20	6,49

1-Фенил-2-арилэтилены. Смесь 0,03 моля 1-фенил-1-арил-2-галлоидэтана в 100 мл этиленгликоля кипятилась с обратным холодильником в течение 4—5 часов. После охлаждения смесь разбавлена большим количеством воды. В случаях выделения продукта реакции в кристаллическом виде он отфильтрован и перекристаллизован из спирта, в случаях же выделения в маслообразном виде или в виде смеси кристаллов с маслообразным веществом он извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт водой

и высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток во всех случаях кристаллизовался; вещество перекристаллизовано из спирта. Константы, выходы и данные элементных анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3



Ar	Выход, %		Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
	Br	Cl			C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_6H_5	67,0	67,0	124	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—
$CH_3C_6H_4$	94,7	71,1	121	$C_{15}H_{14}$	—	—	—	—
$C_6H_{11}C_6H_4$	43,8	81,0	134	$C_{20}H_{22}$	90,94	91,60	8,74	8,38
$(CH_3)_2CHC_6H_4$	56,7	64,0	86	$C_{17}H_{18}$	92,53	91,47	7,78	8,52
<i>o</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	78,8	21,1	78	$C_{18}H_{16}$	—	—	—	—
<i>m</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	60,7	20,5	44	$C_{18}H_{16}$	92,29	92,35	7,78	7,61
<i>p</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	80,3	25,0	46	$C_{18}H_{16}$	92,44	92,35	7,77	7,61
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	52,0	18,5	104	$C_{21}H_{18}$	93,28	93,30	6,23	6,66
$C_6H_5C_6H_4$	80,0	93,0	218	$C_{20}H_{16}$	93,50	93,75	6,45	6,25
$CH_3OC_6H_4$	16,0	17,4	135	$C_{15}H_{14}O$	—	—	—	—
$C_6H_5OC_6H_4$	76,0	70,0	125	$C_{20}H_{18}O$	88,47	88,23	6,20	5,82
α - $C_{10}H_7$	94,5	—	146	$C_{18}H_{14}$	93,82	93,50	6,20	6,49

1,2-Дифенил-транс-этилен. Смесь 5,3 г 1,1-дифенил-2-хлорэтана и 25 мл этиленгликоля кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов. После охлаждения смесь разбавлена большим количеством воды. Кристаллический продукт перекристаллизован из спирта; т. пл. 124—125°. Выход 2,95 г (67%). Остальные диарил-транс-этилены получены аналогично стилибену (табл. 3). Строение 1,2-диарил-транс-этиленов доказано отсутствием депрессии температуры плавления смешанных проб с заведомыми образцами.

1,1-ԴԻՍԻՐԻԼ-2-ԷՆԼԻՆԻ ԴԻԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Է. Ա. ԱՐԱՐԱՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայով մի շարք 1,1-դիարիլ-2-հալոգենէթանների ստացումը սենյակի ջերմաստիճանում, $TiCl_4$ ընտրողական կատալիզատորի ներկայությամբ, արոմատիկ ածխաջրածինների և 1,2-դիհալոգեն-1-ֆենիլէթանի փոխազդմամբ: Ստացված միացություններում արիլ ու-

դիկալի դիրքն ապացուցված է KOH-ի սպիրտային լուծույթում նրանցից համապատասխան ոչ սիմետրիկ դիարիլէթիլենների ստացմամբ: Սինթեզված 1,1-դիարիլ-2-հալոգենէթանները էթիլենգլիկոլի կամ դիէթիլենգլիկոլի մեջ եռացնելիս հալոգենաջրածին անջատելով վերախմբավորվում են համապատասխան ստիրենների: Ապացուցված է, որ վերախմբավորումը տեղի է ունենում Մեերվեյն-Վազեների սխեմայի համաձայն:

THE SYNTHESIS OF 1,1-DIARYL-2-HALOETHANES AND SOME OF THEIR TRANSFORMATIONS

S. A. VARTANYAN, A. G. VARTANYAN, Y. A. ARARATIAN

The synthesis of 1,1-diaryl-2-halo-ethanes is described, where 1,2-dihalo-1-phenyl-ethanes are used as haloalkanes. It is shown that at room temperature the primary halo-atom does not take part in the Friedel-Crafts reaction in the presence of titanium chloride.

In high boiling protinic solvents the 1,1-diaryl-2-haloethanes by thermal dehydrohalogenation undergo intermolecular rearrangement and are converted into trans-diarylethylenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. C. Sangster, J. W. Irvine, J. Chem. Phys., 24, 670 (1956).
2. Ю. В. Набойкина, В. К. Доброхотова, В. В. Угланова, Изв. АН СССР, сер физ., 24, 744, (1960).
3. Ю. В. Набойкин, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, В. В. Угланова, Авт. свид. СССР № 132728, 1960.
4. С. А. Варганян, А. Г. Варганян, Авт. свид. № 210143, 1967.
5. Смят. орг. преп., ИЛ, М., 11, 483, 1949.
6. J. Everett, G. Kon, J. Chem. Soc., 1948, 11, 1601.
7. J. Elbsk, J. Pr. Chem., 47, 54 (1893).
8. P. Pascal, L. Normand, Bull. Soc. Chim. Fr., IV 9, 1061 (1911).
9. A. Blank, Lieb. Ann., 248, 7 (1838).
10. J. Irvine, J. Weir, J. Chem. Soc., 91, 1384 (1907).
11. A. Barld, W. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 54, 3969 (1932).
12. J. Wood, J. Bacon, K. Melbohm, W. Throckmorton, G. Turner, J. Am. Chem. Soc., 63, 1334 (1941).
13. E. Hepp, Ber., 7, 1409 (1874).
14. A. Baeyer, Ber., 5, 25, 1094 (1872).
15. С. А. Варганян, А. Г. Варганян, Авт. свид. СССР № 2265579, 1968.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

1. СИНТЕЗ ПОЛИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, К. Л. АМБОЯН, Б. Т. ГАРИБДЖАНЯН
и А. А. ЧАЧОЯН

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

Поступило 8 XII 1971

Синтезированы полипептиды ряда α -аминокислот, содержащие на конце углеродной цепи остатки этилового эфира сарколизина, *N,N*-бис-(2-хлорэтил)-*l*-фенилендиаминна или этиленимина. Показано, что некоторые из них обладают канцеростатическими свойствами в отношении асцитной карциномы Эрлиха и карциносаркомы Уокера.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

Одним из перспективных направлений в химиотерапии злокачественных новообразований считается создание противоопухолевых препаратов путем включения бис-(2-хлорэтил) аминных, этилениминовых и других цитотоксических групп в биологически важные для организма соединения: аминокислоты, пептиды, сахара, различные метаболиты [1].

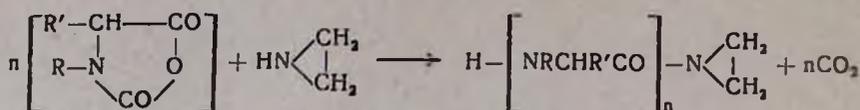
В последние годы как в СССР [2], так и за рубежом [3] начались поисковые работы в области синтеза и изучения противоопухолевых свойств различных полимерных соединений, содержащих или не содержащих цитотоксические группировки. Полимерные вещества привлекают рядом качеств, обусловленных особенностью структуры—способностью пролонгации, возможностью создания комбинированных соединений и т. д. Применение биополимеров, в первую очередь полипептидов, в качестве носителей цитотоксических группировок [4] имеет ряд преимуществ: доступность полипептидов с оптически активными центрами, гидролизуемость ферментами клеток до аминокислот, исключая тем самым какое-либо вредное побочное действие и возможность варьирования их состава. Учитывая биологическую активность самих полипептидов и различную скорость их ферментативного расщепления, можно ожидать изменения канцеролитических свойств в широких пределах.

Нами начато исследование противоопухолевой активности производных полипептидов в зависимости от природы и конфигурации аминокислот, длины пептидной цепи, количества и характера цитотоксических групп и т. д. Одним из направлений на этом пути является синтез полипептидов, содержащих на конце углеродной цепи остатки алкилирующих агентов.

В настоящем сообщении приводятся результаты синтеза и изучения противоопухолевых свойств полипептидов ряда α -аминокислот (глицин, саркозин, DL-лейцин, DL-норлейцин, L-фенилаланин, L- и D-валин), связанных амидной связью с остатками этиленимина, *N,N*-бис-(2-хлорэтил)-

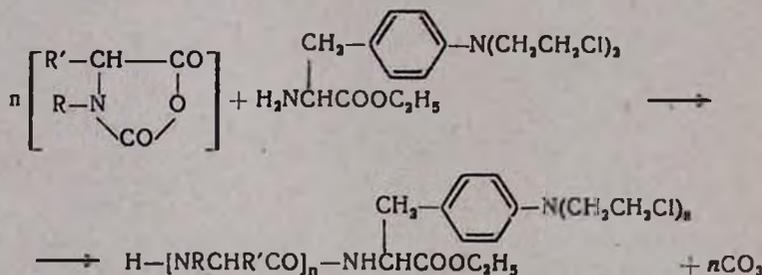
n-фенилендиамин или этилового эфира сарколизина. Полипептиды получали полимеризацией 3%-ных растворов *N*-карбоксиянгидридов аминокислот в сухом диоксане в присутствии указанных аминов ($[A]/[J]^* = 5-20$, комнатная температура, несколько суток). Метод позволяет синтезировать полипептиды с заданным молекулярным весом и полностью исключить рацемизацию оптически активных аминокислот [5].

Мягкие условия реакции и отсутствие сильных нуклеофильных реагентов в реакционной среде при полимеризации *N*-карбоксиянгидридов аминокислот в присутствии этиленимина исключили побочные процессы (раскрытие азиридинового цикла, изомеризацию в 2-оксазолины) и дали возможность синтезировать этиленимиды полипептидов (ν_{C-N} азиридинового цикла колеблется в пределах 3050—3100 cm^{-1}):



Значения $R, R', [A]/[J]$, конфигурация аминокислоты: а) $H, H, 20, -$; б) $H, \text{изо-}C_3H_7, 10, D$; в) $H, \text{н-}C_4H_9, 20, DL$; г) $H, \text{изо-}C_4H_9, 5, DL$; д) $H, \text{изо-}C_4H_9, 10, DL$; е) $H, C_6H_5CH_2, 10, L$; ж) $CH_3, H, 20, -$.

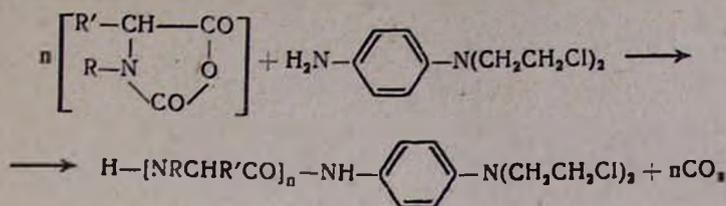
Применяя в качестве инициатора полимеризации *N*-карбоксиянгидридов аминокислот основание этилового эфира сарколизина, получены полипептиды, содержащие на *C*-конце остаток этилового эфира сарколизина:



Значения $R, R', [A]/[J]$, конфигурация аминокислоты: а) $H, \text{изо-}C_3H_7, 10, L$; б) $H, \text{изо-}C_3H_7, 10, D$; в) $H, \text{н-}C_4H_9, 20, DL$; г) $H, C_6H_5CH_2, 10, L$; д) $CH_3, H, 16, 6, -$.

При полимеризации *N*-карбоксиянгидридов аминокислот в присутствии основания *N,N*-бис-(2-хлорэтил)-*n*-фенилендиамин получены *n*-*N,N*-бис-(2-хлорэтил)аминофениламиды полипептидов:

* $[A]/[J]$ представляет отношение мольных количеств *N*-карбоксиянгидридов аминокислот к этиленимину, *N,N*-бис-(2-хлорэтил)-*n*-фенилендиамину и этиловоу эфиру сарколизина.



Значения R, R', [A]/[J], конфигурация аминокислоты: а) H, H, 14, —; б) H, *изо*-C₃H₇, 10, L; в) H, *изо*-C₃H₇, 10, D; г) H, *н*-C₄H₉, 20, DL; д) H, C₆H₅CH₂, 10, L; е) CH₃, H, 20, —.

Наличие остатков эфира сарколизина и *N,N*-бис-(2-хлорэтил)-*п*-фенилендиамин в полученных нами полипептидах подтверждается ИК спектрами ($\nu_{\text{C-Cl}}$ 730, 760; $\nu_{\text{C=O}}$ эф. 1715—1730 см^{-1}), а в водорастворимом полисаркозине также УФ спектрами ($\lambda_{\text{макс}}$, соответственно 259—260 и 272 нм , C 0,0036, вода). На ИК спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения (1515—1550 и 1630—1680 см^{-1}), характерные для колебаний амидных NH- и CH-групп полипептидов, а также полоса поглощения связанной водородной связи амидной NH-группы в области 3270—3280 см^{-1} .

Синтезированные вещества подвергнуты предварительному биологическому изучению.

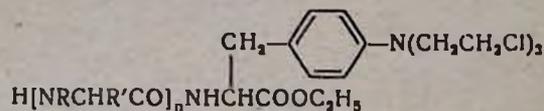
Противоопухолевые свойства препаратов изучали на асцитной карциноме Эрлиха и карциносаркоме Уокера по ранее описанному методу [6]. Изученные препараты, в основном, являются малотоксичными веществами. Абсолютно смертельная доза для большинства из них колеблется между 3000 и 5000 мг/кг . Определение противоопухолевой активности на асцитной карциноме Эрлиха показало, что почти все соединения угнетают скорость накопления асцита у подопытных животных, а некоторые из них одновременно продлевают среднюю продолжительность жизни мышей по сравнению с контролем. На карциносаркому Уокера противоопухолевую активность оказывают только сарколизинсодержащие полипептиды. Подробное описание канцеростатических свойств синтезированных веществ будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. *N*-Карбоксиангидриды аминокислот получены действием пятихлористого фосфора на суспензии соответствующей карбоксбензоксиаминокислоты в абсолютном эфире [7]. Гидрохлорид *N,N*-бис-(2-хлорэтил)-*п*-фенилендиамин синтезирован из бис-(2-хлорэтил)анилина нитрозированием и последующим восстановлением хлористым оловом 1,4-нитрозо-*N,N*-бис-(2-хлорэтил)анилина [8] ($R_f = 0,31$, силикагель—гипс, бензол—спирт, 15:1). Гидрохлорид этилового эфира сарколизина получен кипячением раствора сарколизина в абсолютном этаноле, насыщенном сухим хлористым водородом [9] ($R_f = 0,3$, окись алюминия, бензол—спирт, 15:1).

Полимеризация *N*-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии этилового эфира сарколизина. К 3%-ному раствору *N*-карбоксиангидрида DL-норлейцина, саркозина, L-фенилаланина, L- или D-валина в перегнанном над натрем диоксиде добавляють в определенном соотношении диок-

Таблица 1

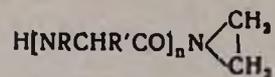


R	R'	Конфигурация аминокислот	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °С	Средний мол. вес	Средняя степень полимеризации	Анализ, %						
			время (сутки)	[A]/[J]					найденно				вычислено		
									С	Н	N	Cl	С	Н	N
CH ₃	H	—	4	16,6	85,1	180—185*	1510	16,7	49,29	7,27	17,65	4,68	51,49	6,95	17,25
H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	DL	5	20	88,4	>185	2050	15,3	60,64	9,50	12,02	3,46	62,45	9,27	11,80
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	L	4	10	93,7	>200	1320	10,1	58,16	8,33	13,12	5,34	59,14	8,49	12,74
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	D	4	10	84,0	>220	1430	11,1	58,86	8,25	12,85	4,96	59,12	8,52	12,82
H	C ₆ H ₅ CH ₂	L	10	10	60,0	160—170*	1960	11,0	69,37	5,96	9,13	3,62	69,76	6,12	9,28

Примечание к таблицам: По процентному содержанию найденного хлора рассчитаны средний молекулярный вес и средняя степень полимеризации, а по последним — вычисленное процентное содержание С, Н и N. Последнее у этиленимидов определено, исходя из [A]/[J].

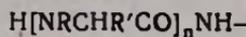
* Плавятся с разложением, остальные разлагаются не плавясь (для последних указано начало изменения окраски).

Таблица 2



R	R'	Конфигурация аминокислот	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °C	А н а л и з, %					
			время (сутки)	[A]/[J]			най д е н о			в ы ч и с л е н о		
							C	H	N	C	H	N
H	H	—	4	20	93,0	>240	44,63	5,40	24,59	42,60	5,49	24,85
CH ₃	H	—	5	20	68,0	110—120*	50,41	7,16	19,79	50,85	7,18	20,09
H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	DL	8	20	83,0	>280	63,98	9,50	12,18	63,57	9,77	12,76
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	D	5	10	92,0	>300	60,60	9,59	15,71	60,40	9,19	14,90
H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	DL	6	5	52,0	170—175*	63,00	9,45	15,03	63,16	9,87	13,81
H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	DL	12	10	80,0	190—195*	63,67	9,02	12,93	63,43	9,80	13,13
H	C ₆ H ₅ CH ₂	L	5	10	60,0	230—240*	72,27	6,90	10,50	72,96	6,27	10,17

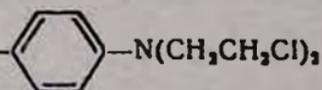
* См. примечание в табл. 1.



R	R'	Конфигура- ция амини- кислот	Условия поли- меризации		Выход, %	Т. разл., °C
			время (сутки)	[A]/[J]		
H	H	—	8	14	90,0	>200
CH ₃	H	—	6	20	98,0	200—210*
H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	DL	12	20	92,0	>200
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	L	6	10	95,0	>230
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	D	5	10	91,0	>240
H	C ₆ H ₅ CH ₂	L	6	10	60,0	>200

* См. примечание в табл. 1.

Таблица 3



Средний мол. вес	Средняя степень полиме- ризации	А н а л и з, %						
		н а й д е н о				в ы ч и с л е н о		
		С	Н	Н	Сl	С	Н	Н
1130	15,9	44,99	5,98	22,33	6,25	44,15	5,43	22,06
1750	21,5	49,61	7,06	17,26	4,04	50,88	6,91	18,72
2180	17,3	63,07	9,85	13,59	3,25	62,50	9,35	12,37
1250	10,3	58,86	8,10	13,62	5,34	59,62	8,48	13,69
1280	10,9	59,24	9,09	14,00	5,59	60,09	8,70	14,09
1780	10,5	69,78	6,31	9,59	3,97	70,13	5,95	9,79

сановый раствор свежеприготовленного основания этилового эфира сарколизина* и оставляют при комнатной температуре (хлоркальциевая трубка) на несколько дней. Выпавший осадок фильтруют (в случае L-фенилаланина полипептид выделяют из раствора высаживанием пегролсйным эфиром), промывают диоксаном, эфиром и сушат. Время полимеризации, соотношение мольных количеств N-карбоксиянгидридов аминокислот и этилового эфира сарколизина, выход, элементный анализ и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Этиленимиды полипептидов. К 3%-ному раствору N-карбоксиянгидрида глицина, саркозина, DL-норлейцина, DL-лейцина, D-валина или L-фенилаланина в сухом диоксане добавляют в определенном соотношении диоксанный раствор этиленимида и оставляют при комнатной температуре на несколько дней. Выпавший осадок фильтруют (в случае этиленимида полисаркозина частично отгоняют диоксан в вакууме, прибавляют эфир и фильтруют), промывают диоксаном и эфиром. Условия полимеризации, выход, анализ и физико-химические константы приведены в табл. 2.

n-N,N-Бис-(2-хлорэтил)аминофениламиды полипептидов. Полимеризацию N-карбоксиянгидридов глицина, DL-норлейцина, саркозина, L-фенилаланина, L- и D-валина в присутствии хлорформного раствора свежеприготовленного N,N-бис-(2-хлорэтил)-n-фенилендиамина** проводят аналогично. Условия полимеризации, выход, анализ и физико-химические константы приведены в табл. 3.

ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

I. ՑԻՏՈՏՈՔՄԻԿ ԽՄԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՊԵՊՏԻՆԵՐԻ ՍԵՐԵՑ

Յ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ, Բ. Տ. ՂԱՐԻՔԱՆՅԱՆ և Ա. Ա. ՉԱՉՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են գլիցինի, սարկոզինի, DL-նորլեյցինի, DL-լեյցինի, L-ֆենիլալանինի, L- և D-վալինի պոլիպեպտիդներ, որոնք ամիդային կապով միացած են սարկոլիզինի էթիլէսթերին, էթիլենիմիդին կամ N, N-բիս-(2-քլորէթիլ)-պ-ֆենիլենդիամինին: Պոլիպեպտիդների ածանցյալներն ստացված են նշված ամինների ներկայությամբ անջուր դիօքսանում ամինաթթուների N-կարբոքսիլառեթիլերի պոլիմերացմամբ: Պոլիպեպտիդներում ցիտոտոքսիկ

* Его получают следующим образом: смесь эквивалентных количества гидрoхлорида этилового эфира сарколизина и триэтиламина в абсолютном хлороформе перемешивают 1 час, прибавляют 8 объемов абсолютного эфира и фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме.

** Его получают следующим образом: эквивалентное количество гидрoхлорида N,N-бис-(2-хлорэтил)-n-фенилендиамина по порциям прибавляют к охлажденному льдом насыщенному водному раствору соды, быстро экстрагируют хлороформом, раствор сушат над сульфатом натрия.

խմբերի առկայությունը հաստատված է իկ և ՈՒՄ սպեկտրների օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ նրանցից լամանը էհրլիխի ասցիտային տուրուքի ու Ուոկերի կարցինոսարկոմայի նկատմամբ հանդես են բերում հակատուրցրային ակտիվություն:

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

I. SYNTHESIS OF POLYPEPTIDES CONTAINING CYTOTOXIC GROUPS

Ts. Ye. AGHAJANIAN, K. L. HAMBOYAN, B. T. GHARIBJANIAN
and A. A. CHACHOYAN

Polypeptides of glycine, sarcosine, DL-norleucine, DL-leucine, L-phenylalanine, L- and D-valine have been synthesized, which are connected to ethyleneimine, N,N-bis-(2-chloroethyl)-p-phenylenediamine or ethylester of sarcosine by an amide linkage. Derivatives of polypeptides have been obtained in anhydrous dioxane by polymerization of N-carboxyanhydrides of the corresponding aminoacids in presence of the above-mentioned amines. The structure of the polymers has been confirmed by means of infra-red and ultra-violet spectra. It has been shown that some of the products possess antitumour activity on Walkers carcinosarcoma and Ehrlichs ascitis tumour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Ф. Ларионов, Химиотерапия злокачественных опухолей, Медгиз, М., 1962; В. А. Чернов, Цитотоксические вещества в химиотерапии злокачественных новообразований Медгиз, М., 1964; C. Sellet, S. Eckhardt, L. Nemeth, Chemotherapy of neoplastic diseases, Akademiai Kiado, Budapest, 1970.
2. Д. А. Галстян, Сб. Вопросы рентгенологии и онкологии, 1965, стр. 231; А. А. Берлин, Г. М. Богданов, Н. П. Коновалова, Б. И. Лиогонький, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 294 (1971); М. Ю. Лидак, С. А. Гиллер, Тр. симпозиума по химии противоопухолевых веществ, М., 1962, стр. 160; Б. А. Кренцель, Ю. В. Коршак, Е. П. Тюрина, Тр. II симпозиума по химии противоопухолевых веществ, М., 1967, стр. 113; И. Г. Демирчоглян, С. А. Папоян, О. В., Бабасян, С. А. Варданян, Д. А. Галстян, Тр. I Всесоюз. конф. по химиотерапии злокачественных опухолей, Рига, 1968, стр. 253; О. В. Зубова, Ю. Э. Кири, Т. С. Лебедева, А. А. Шорохова, А. Б. Силаев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН СССР, 188, 477 (1969).
3. Abstracts Tenth International Cancer Congress, Houston, Texas, U. S. A., May 22, 1970, p.p. 399, 424.
4. M. Szeckerke, R. Wade, F. Bergel, J. Chem. Soc., 1965, 1907; 1968, 1792; Acta Chim. Hung., 44, 159 (1965); M. Szeckerke, J. Csaszar, V. Bruckner, там же, 46, 379 (1965); C. W. Mosher, R. H. Iwamoto, E. M. Acton, L. Googman, J. Med. chem., 7, 650 (1964).
5. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Ю. А. Давидович, Т. А. Макарова, Усп. хим., 34, 777 (1965).
6. Բ. Թ. Գարիբջանյան, Գ. Մ. Степанян, Биол. ж. Армении, 22, 21 (1969).
7. Дж. Гринштейн, М. Виниц, Химия аминокислот и пептидов, Изд. «Мир», 1965, стр. 366.
8. J. L. Everett, W. C. J. Ross, J. Chem. Soc., 1949, 1972.
9. Н. А. Водолазская, М. А. Новикова, Е. Н. Шкодинская, О. С. Васина, А. Я. Берлин, Л. Ф. Ларионов, Булл. эксп. биол. и мед., 44, № 11, 76 (1957).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XL. СИНТЕЗ N-МОНО- И N,N-ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТРИПТАМИНОВ

Г. Л. ПАПАЯН и Л. С. ГАЛСТЯН

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

Поступило 8 XII 1971

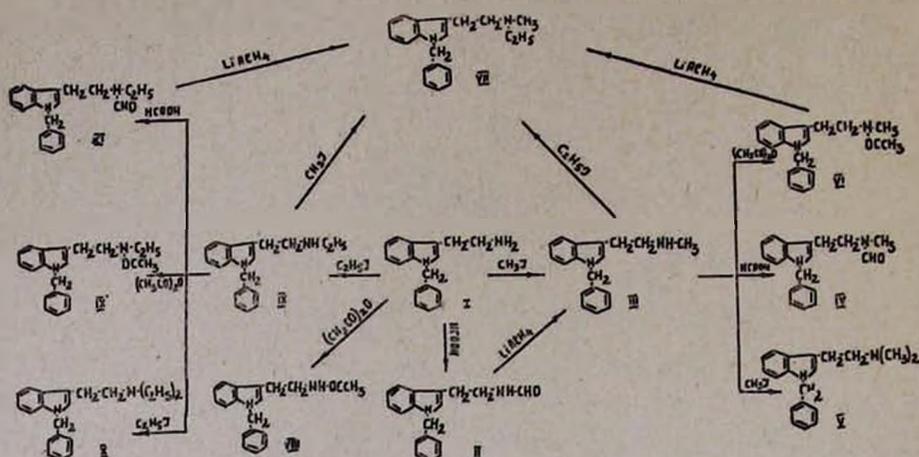
Синтезированы N-моно- и N,N-диалкилзамещенные 1-бензилтриптамы.
Библ. ссылок 3.

1-Бензилтриптамин обладает антагонистическим действием к серотонину [1]. Наиболее применяемым способом синтеза 1-бензилтриптамина является бензилирование индол-3-альдегида в присутствии поташа в среде ДМФА, переводением полученного альдегида в нитровинильное производное и восстановление последнего [2]. Выход маслообразного амина составляет 50—59%. Описан также гидрохлорид 1-бензилтриптамина [3]. Проводя синтез в аналогичных условиях, мы получили 1-бензилтриптамин в кристаллическом виде с выходом 70%, т. пл. 93—94°; причем температура плавления гидрохлоридов, полученных до и после кристаллизации основания, одинакова и совпадает с литературными данными [1].

С целью изучения влияния на биологический эффект 1-бензилтриптамина с заменой водородов разными группами нами синтезирован ряд его N-алкильных и диалкильных производных (с одинаковыми и смешанными радикалами). Для выбора наиболее удобного пути синтеза работа велась в двух направлениях—йодалкилирования и формилирования—ацетилирования—NH₂-группы и последующего восстановления формильных и ацетильных групп до алкильных.

Опыты показали, что предпочтительным является способ формилирования и ацетилирования, обеспечивающий более высокие выходы, хотя в отдельных случаях йодалкилированием также удается достичь высоких выходов, но йодалкилирование давало возможность получить йодгидраты указанных соединений и осуществить встречный синтез.

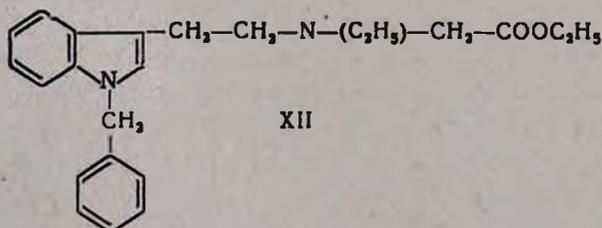
Синтез проводился по схеме:



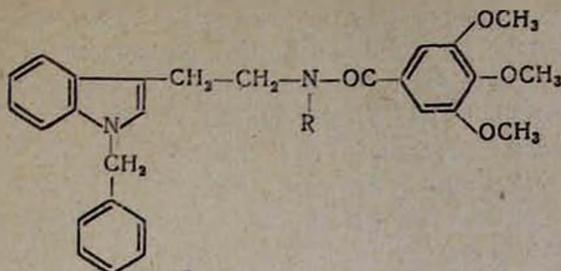
N-Метил-1-бензилтриптамин (II) получен из I йодметилированием или формилированием и последующим восстановлением формильного производного II алюмогидридом лития. Так же получен и N-этил-1-бензилтриптамин (IX) — йодэтилированием или ацетилированием I уксусным ангидридом и восстановлением VIII.

Дизамещенные производные N,N-диметил-(V), диэтил (X) и N-метил-N-этил (VII)-1-бензилтриптамины получены аналогично из N-алкил-1-бензилтриптаминов формилированием — ацетилированием и последующим восстановлением IV, VI и XI алюмогидридом лития или же йодалкилированием III и IX.

Идентичность N-алкил- и N,N-диалкил-1-бензилтриптаминов, полученных йодалкилированием или же формилированием — ацетилированием и их восстановлением, проверялась также введением каждого из них в отдельности в одну и ту же реакцию. Путем взаимодействия IX с этиловым эфиром бромуксусной кислоты получено новое смешанное производное 1-бензилтриптамина, представляющее собой также производное аминокислоты глицина XII.



Помимо алкилзамещенных производных, были получены также амиды соединений I и IX как возможные гипотензивные вещества — взаимодействием I и IX с хлорангидридом 3,4,5-приметоксибензойной кислоты



R=H (XIII), R=C₂H₅ (XIV)

Экспериментальная часть

1-Бензилтриптамин (I). 1-Бензилиндол-3-альдегид и 1-бензил-3-(β-нитровинил)индол получены по прописи [1,2]. Смесь 2,5 г (0,01 моля) 1-бензилнитровинилиндола в 75 мл сухого бензола, 2,5 г алюмогидрида лития в абсолютном эфире нагревают на водяной бане 4 часа. После разложения содержимое колбы экстрагируют эфиром, экстракт промывают несколько раз водой и сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя продукт кристаллизуется; т. пл. 93—94°. Выход 1,75 г (70,0%). Гидрохлорид, т. пл. 169—171° [3]. Найдено %: С 71,41; Н 6,89; Cl 12,78. C₁₇H₁₉N₂Cl. Вычислено %: С 71,20; Н 6,63; Cl 12,39.

N-Метил-1-бензилтриптамин (III). а) Смесь 1,2 г (0,005 моля) I в 15 мл этилового спирта и 4 мл 85%-ной муравьиной кислоты нагревают 6 часов. По охлаждению переливают в 100 мл ледяной воды, обрабатывают карбонатом натрия, экстрагируют бензолом, промывают водой, сушат безводным сульфатом натрия и восстанавливают алюмогидридом лития. III идентифицирован в виде гидрохлорида, т. пл. 184—185°. Выход 0,9 г (69,3%). Найдено %: С 71,13; Н 6,82; Cl 12,36; N 8,90. C₁₈H₂₁N₂Cl. Вычислено %: С 71,88; Н 6,98; Cl 11,81; N 9,31.

б) **Йодметилирование I.** Т. пл. йодгидрата III 123—124°. Найдено %: С 54,5; Н 6,19; N 7,16; J 32,00. C₁₈H₂₁N₂J. Вычислено %: С 55,10; Н 5,35; N 7,14; J 32,40. Гидрохлорид, полученный обработкой йодгидрата, плавится при 184—185°. Найдено %: Cl 11,48; N 9,68. C₁₈H₂₁N₂Cl. Вычислено %: Cl 11,82; N 9,31.

N,N-Диметил-1-бензилтриптамин (V). а) **Формилирование III.** Смесь 1,3 г (0,005 моля) III в 20 мл этилового спирта и 4,7 мл 85%-ной муравьиной кислоты нагревают и обрабатывают аналогично предыдущему. После отгонки растворителя N-метил-, N-формил-1-бензилтриптамин кристаллизуется. Перекристаллизованный из смеси этанол—воды плавится при 119—120°.

Восстановление IV проводили в растворе абсолютного эфира алюмогидридом лития. Гидрохлорид, т. пл. 175—177°. Выход 0,93 г (67,0%). Найдено %: N 8,44; Cl 11,66. C₁₉H₂₃N₂Cl. Вычислено %: N 8,90; Cl 11,28.

б) **Йодметилирование III.** Смесь 1,3 г (0,005 моля) III в абсолютном эфире и 0,5 г йодистого метила оставляют при комнатной температуре

на 24 часа. Выделившийся йодгидрат плавится при 168—169°. Выход 0,7 г (50%). Найдено %: N 6,85; C₁₉H₂₃N₂J. Вычислено %: N 6,89. Гидрохлорид, полученный обработкой йодгидрата V, плавится при 175—177°. Найдено %: N 8,39; Cl 11,18. Вычислено % N 8,90; Cl 11,28.

N-Этил-1-бензилтриптами́н (IX). а) N-Ацетил-1-бензилтриптами́н (VIII). К перемещиваемой смеси 3,7 г (0,013 моля) гидрохлорида 1-бензилтриптами́на и 35,0 мл воды, нагретой до 50°, прикапывают при 50—55° 260 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и 0,16 г уксуснокислого натрия в 0,5 мл воды. Смесь нагревают 6—8 часов, поддерживая температуру ~50°, после охлаждения экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток кристаллизуется. Перекристаллизация из метанола. Т. пл. 97—98°. Выход 2,7 г (75,0%). Найдено %: C 76,99; H 7,02; N 9,66. C₁₉H₂₀N₂O. Вычислено %: C 77,14; H 7,14; N 10,00.

Восстановление VIII. 2,7 г (0,009 моля) VIII восстанавливают в растворе абсолютного эфира 3 г LiAlH₄. IX идентифицирован в виде гидрохлорида. Т. пл. 178—179°. Найдено %: C 73,10; H 7,62; N 8,75; Cl 11,27. C₁₉H₂₃N₂Cl. Вычислено %: C 72,49; H 7,31; N 8,90, Cl 11,28.

б) Йодэтилирование. Смесь 2,5 г (0,01 моля) I в абсолютном эфире и 1 г йодистого этила оставляют при комнатной температуре на 24 часа. Выход йодгидрида IX 2 г (69,0%). Т. пл. 188—189°. Найдено %: C 56,33; H 5,10; N 7,14. C₁₉H₂₃N₂J. Вычислено %: C 56,15; H 5,66; N 6,90.

Гидрохлорид, полученный обработкой йодгидрата, плавится при 178—179°. Найдено %: Cl 11,27. Вычислено %: Cl 11,28.

N,N-Диэтил-1-бензилтриптами́н (X). а) N-Этил-N-ацетил-1-бензилтриптами́н (IX). Получают по аналогии с VIII. Полученный из 2,78 г (0,01 моля) гидрохлорида IX бензольный раствор IX' восстанавливают алюмогидридом лития. X идентифицирован в виде гидрохлорида. Т. пл. 183—184°. Выход 1,8 г (63,0%, считая на исходный гидрохлорид IX). Найдено %: N 8,53; Cl 10,02. C₂₁H₂₇N₂Cl. Вычислено %: N 8,17; Cl 10,36.

б) Йодэтилирование. Т. пл. йодгидрата X 201—202°. Найдено %: N 6,15. Вычислено %: N 6,42. Гидрохлорид, полученный обработкой йодгидрата, плавится при 183—184°. Найдено %: N 8,53; Cl 10,02. C₂₁H₂₇N₂Cl. Вычислено %: N 8,17; Cl 10,36.

N-Метил-N-Этил-1-бензилтриптами́н (VII). а) N-Метил-N-ацетил-1-бензилтриптами́н (VI). Получают по аналогии с VIII. Полученный из 1,32 г (0,005 моля) гидрохлорида III бензольный раствор VI восстанавливают алюмогидридом лития. VII идентифицирован в виде гидрохлорида. Т. пл. 179—181°. Выход 0,9 г (62,8%, считая на исходный гидрохлорид III).

б) Йодэтилирование. Т. пл. йодгидрата VII 178—179°. Найдено %: N 6,95. C₂₀H₂₅N₂J. Вычислено %: N 6,66. Гидрохлорид, полученный обработкой йодгидрата, плавится при 183—184°. Найдено %: Cl 11,30. C₂₀H₂₅N₂Cl. Вычислено %: Cl 10,80.

N-Этил-N-карбэтоксиметил-1-бензилтриптами́н (XII). Смесь 2,78 г (0,01 моля) IX в сухом бензоле и 1,67 г (0,01 моля) этилового эфира мо-

нобромуксусной кислоты нагревают на водяной бане 6 часов. После охлаждения содержимое колбы промывают водой и сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получают маслообразный продукт. Выход 1,63 г (45,0%). Найдено %: С 75,77; Н 7,23; N 7,28. $C_{23}H_{28}N_2O_2$. Вычислено %: С 75,82; Н 7,69; N 7,69.

N-3,4,5-Триметоксибензол-1-бензилтриптамин (XIII) и *N*-этил-*N*-3,4,5-триметоксибензоил-1-бензилтриптамин (XIV). Смесь 2,5 г (0,01) моля I в сухом бензоле и 1,15 г (0,005 моля) хлорангидрида триметоксибензойной кислоты в сухом бензоле нагревают на водяной бане 6 часов. Добавляют 5%-ный раствор едкого натра, водный слой отделяют от бензольного, последний промывают водой и сушат над безводным сульфатом натрия. Кристаллизуют из петролейного эфира. Т. пл. 119—120°. Выход 4,4 г (83,0%). Найдено %: С 73,40; Н 6,18; N 5,91. $C_{27}H_{28}N_2O_4$. Вычислено %: С 72,97; Н 6,30; N 6,30.

Восстановление XIII алюмогидридом лития приводит к *N*-3,4,5-триметоксибензил-1-бензилтриптамину. Т. пл. 83—85°. Найдено %: С 72,23; Н 6,53; N 6,52. $C_{27}H_{30}N_2O_4$. Вычислено %: С 72,51; Н 6,72; N 6,27.

Аналогично получен и XIV. Маслообразное вещество, выход 93,0%. Найдено %: С 73,37; Н 6,72; N 6,35. $C_{29}H_{32}N_2O_4$. Вычислено %: С 73,73; Н 6,78; N 5,93.

ԻՆԴՈՒԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XL. *N*-ՄՈՆՈ- եւ ԴԻԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ՏՐԻՊՏԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ Ե Լ. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

1-Բենզիլտրոպիլպտամինի NH_2 -խմբի շրածինները արկիլ խմբով տեղակալելու հաշվին ստացվել են նրա մի շարք նոր ածանցյալներ: Այդ աշխատանքները կատարվել են երկու ուղղությամբ՝ յոդալիլավորման և ֆորմիլավորման-ացետիլավորման ճանապարհով: Վերջին դեպքում ստացված ֆորմիլային և ացետիլային ածանցյալները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելով փոխարկվել են արկիլ խմբերի:

Ստացվել են 1-բենզիլտրոպիլպտամինի նոր ածանցյալներ, որոնք բնորոշվել են հիմքերի և նրանց համապատասխան տարբեր աղբրի ձևով:

STUDIES ON INDOLE DERIVATIVES.

XL. SYNTHESIS OF *N*-MONO- AND *N,N*-DIALKYL SUBSTITUTED TRYPTAMINES

H. L. PAPAYAN and L. S. GALSTIAN

By substituting the hydrogens of NH_2 group of 1-benzyltryptamine with alkyl groups, a number of new derivatives have been obtained. The synthesis is carried out by iodoalkylation or by formylation-acetylation.

The formyl and acetyl derivatives obtained by the second method have been reduced with lithium aluminum hydride to the alkyl groups.

The new derivatives of 1-benzyltryptamine obtained have been characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Kallr, S. Szara, J. Med. Chem., 9, 793 (1966).
2. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Сѳнт. гетероцикл. соед., Вып. IV, Ереван, 1969.
3. M. Tulla, Ph. Mаpouпу, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1411.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XL1. ЗАМЕЩЕННЫЕ (БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-2)-(2'-МЕТИЛИНДОЛИЛ-3')МЕТАНЫ

З. В. ЕСАЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

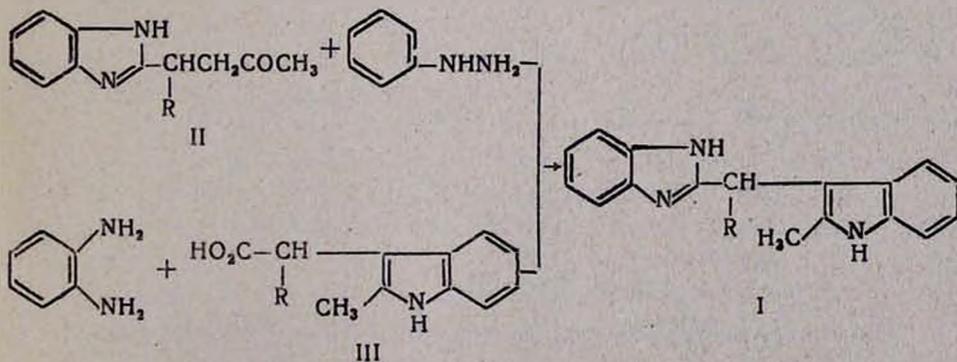
Поступило 3 IV 1972

С целью получения новых гипотензивных соединений синтезирован ряд алкил-(бензимидазолил-2)-(2'-метилиндолил-3')метанов и их 5'-карбоксипроизводных.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 4.

В поисках новых соединений гипотензивного действия синтезированы описываемые ниже замещенные (бензимидазолил-2)-(2'-метилиндолил-3')-метаны (I), являющиеся структурными аналогами применяемого в медицине гипотензивного препарата диабазола [1]; соединения I в положении 2 бензимидазольного ядра вместо бензильного радикала содержат замещенный индолил-3-метильный остаток. Вместе с тем, соединения I формально могут рассматриваться и как производные триптамина, в которых боковая β-аминоэтильная цепь заканчивается в имидазольном кольце.

Соединения I получались фишеровской конденсацией описанных ранее [2] замещенных 2-(γ-кетобутил)бензимидазолов (II) с фенилгидразином. Строение соединений I, вытекающих из способа их получения, подтверждено подобием УФ спектра поглощения основания 1 (R=H) спектру эквимолекулярной смеси 2-метилбензимидазола и 2,3-диметилиндола (рис.)



Фишерова циклизация фенилгидразонов происходит, как правило, за счет соседней с карбонилем метиленовой (а не метильной) группы кетонного компонента: поэтому для продуктов конденсации принято строение I, а не строение соединений, образующихся конденсацией по метильной группе кетосоединений II. Структура I установлена встречным синтезом соединений с $R=H$ и C_4H_9 , полученных с невысокими выходами конденсацией по Филлипсу [3] *o*-фенилендиамина с 2-метиллиндолоил-3-уксусной (III, $R=H$) и бутил-(2-метиллиндолоил-3)уксусной (III, $R=C_4H_9$) [4] кислотами.

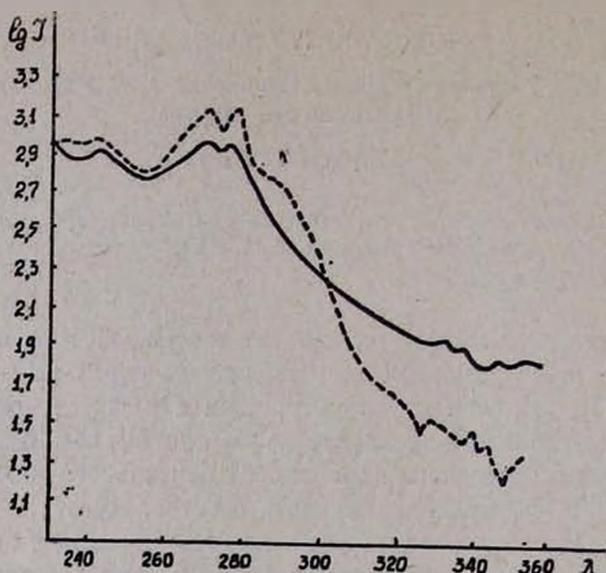
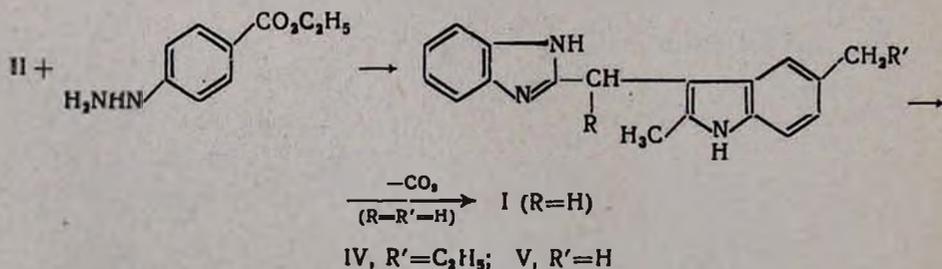


Рис. УФ спектры спиртовых растворов — (бензимидазол-2)-2-(2'-метиллиндолоил-3')метана и --- эквивалентной смеси 2-метилбензимидазола и 2,3-диметилindoла.

Конденсацией кетосоединений II с *o*-карбэтоксифенилгидразином получены так же эфиры (IV), щелочным гидролизом переведенные в кислото-основания (V). Строение продуктов конденсации подтверждено декарбоксилированием соединения V ($R=H$) в основание I ($R=H$).



О биологических свойствах соединений I, IV и V будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Алкил-(бензимидазол-2)-(2'-метилиндолил-3')метаны (I). 0,01 моля 2-(α -алкил- γ -кетобутил)бензимидазола (II) и 1,2 г (0,011 моля) фенилгидразина сплавлялись при температуре, немного превышающей температуру плавления исходного кетооснования II (120—160°), в течение часа, после чего добавлялось 20 мл кипящей 20%-ной серной кислоты и смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения раствор подщелачивался аммиаком, выделившееся кристаллическое вещество отсасывалось, промывалось водой, высушивалось на воздухе и перекристаллизовывалось из безводного спирта (кипячение с углем) с осаждением сухим эфиром. Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Встречный синтез (бензимидазол-2)-(2'-метилиндолил-3')метана (I, R=H). Смесь 3,78 г (0,02 моля) 2-метилиндолил-3-уксусной кислоты, 2,16 г (0,02 моля) *o*-фенилендиамин и 20 мл 4 *n* соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником 12 часов. После охлаждения смесь нейтрализована водным аммиаком, выделившееся кристаллическое вещество отсосано, промыто водой, высушено на воздухе и перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) с осаждением водой. Получено 1,4 г (26%) вещества с т. пл. 265—266°. Смешанная проба с соединением I (R=H), указанным в табл. 1, плавилась без депрессий.

Тем же путем, конденсацией *o*-фенилендиамин с α -(2-метилиндолил-3)-капроновой кислотой получен *n*-бутил-(бензимидазол-2)-(2'-метилиндолил-3')метан с т. пл. 103—105°, идентичный (смешанная проба) с образцом, указанным в табл. 1.

Алкил-(бензимидазол-2)-(2'-метил-5'-карбоксиндолил-3')метаны (IV). 0,01 моля 2-(α -алкил- γ -кетобутил)бензимидазола (II) и 1,8 г (0,01 моля) этилового эфира *n*-карбоксифенилгидразина сплавлялись при 120—160° в течение часа, после чего добавлялось 30 мл безводного этанола, 0,8 мл концентрированной серной кислоты и смесь кипятилась с обратным холодильником 12 часов. После охлаждения темно-окрашенный раствор разбавлялся 150 мл воды и подщелачивался аммиаком. Выделившееся вещество растворялось в хлороформе, хлороформный раствор промывался водой и высушивался над сернистым натрием. После удаления хлороформа остаток перекристаллизовывался из безводного спирта (кипячение с углем) с осаждением сухим эфиром. Выходы и константы соединений IV приведены в табл. 2.

Алкил-(бензимидазол-2)-(2'-метил-5'-карбоксиндолил-3')метаны (V). Смесь 0,01 моля эфира IV и раствора 3,2 г (0,04 моля) едкого кали в 40 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 6 часов, после чего прибавлялось 50 мл воды и спирт отгонялся. Щелочной раствор кипятился с углем и после фильтрования подкислялся уксусной кислотой до pH 7. Выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывалось, промывалось водой, высушивалось на воздухе (табл. 3).

Таблица 1

I, R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f *	Гидрохлорид		
				най д е н о			в ы ч и с л е н о				т. пл., °C	Cl, %	
				С	Н	Н	С	Н	Н			най д е н о	в ы ч и с л е н о
H	88,1	265—266	C ₁₇ H ₁₈ N ₂	77,90	6,10	16,44	78,16	5,74	16,09	0,63	164—165	12,19	11,93
CH ₃	87,2	174—176	C ₁₈ H ₁₇ N ₂	78,20	6,15	15,17	78,54	6,18	15,27	0,66	226—228	11,35	11,39
C ₂ H ₅	82,7	172—173	C ₁₉ H ₁₆ N ₂	79,24	6,60	14,96	78,89	6,57	14,53	0,70	214—216	10,58	10,90
C ₃ H ₇	85,8	160—162	C ₂₀ H ₂₁ N ₂	78,88	7,30	13,44	79,21	6,93	13,86	0,74	217—219	10,28	10,45
C ₄ H ₉	88,3	103—105	C ₂₁ H ₂₂ N ₂	79,29	7,00	13,24	79,49	7,25	13,24	0,77	173—175	10,20	10,04

* Окись алюминия, растворители: бензол—метанол—гептан (4:1:1). Проявление — парами йода.

Таблица 2

IV, R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f *
				найдено			вычислено			
				C	H	N	C	H	N	
H	80,6	93—95	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₂	72,00	6,07	12,30	72,07	5,70	12,61	0,49
CH ₃	74,9	117—119	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₂	72,92	6,08	12,37	72,62	6,05	12,10	0,54
C ₂ H ₅	78,0	112—114	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₂	72,95	6,43	12,04	73,13	6,37	11,63	0,58
C ₃ H ₇	75,0	109—111	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₂	73,20	6,69	11,53	73,60	6,66	11,20	0,62
C ₄ H ₉	81,8	107—109	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₂	73,74	7,30	10,92	74,03	6,94	10,79	0,77

* Растворители: ацетон—гептан (1:1).

Таблица 3

V, R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f *
				найдено			вычислено			
				C	H	N	C	H	N	
H	64,0	171—172	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₂	71,06	5,01	13,97	70,81	4,91	13,77	0,72
CH ₃	62,2	203—205	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂	71,81	5,35	13,00	71,47	5,32	13,16	0,75
C ₂ H ₅	61,3	193—195	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₂	72,38	5,37	12,57	72,07	5,70	12,61	0,72
C ₃ H ₇	60,7	185—187	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₂	72,84	6,24	12,50	72,62	6,05	12,10	0,76
C ₄ H ₉	67,0	162—164	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₂	72,72	6,68	11,86	73,13	6,37	11,63	0,75

* Растворители: n-бутанол—уксусная кислота—вода (3:0,3:1) Силикагель—гипс.

Декарбоксилирование (бензимидазол-2)-(2'-метил-5'-карбоксихиндолил-3)-метана. Смесь 2 г кислоты V (R=H), 0,5 г медного порошка и 30 мл хинוליона при перемешивании в токе азота кипятилась с обратным холодильником в течение 4 часов. После отгонки хинוליона в токе азота остаток растворен в спирте и раствор отфильтрован. Спиртовый раствор прокипячен с углем, отфильтрован и разбавлен водой. Получено 0,2 г (11,7%) вещества с т. пл. 265—266°. Смешанная проба с соединением I (R=H) плавилась без депрессии.

ԻՆԴՈՒԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLI. ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ (ԲԵՆԻԶԻՄԻԴԱԶՈՒԼ-2)-(2'-ՄԵԹԻԼԻՆԴՈՒԼ-3')-ՄԵԲԱՆՆԵՐ

Ձ. Վ. ԵՄԱՅԱՆ և Գ. Տ. ՔԱՂԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նոր հիպոթենզիկ միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզված են մի շարք ալկիլ-(բենզիմիդազոլիլ-2)-(2'-մեթիլինդոլիլ-3')-մեթաններ (I) և նըրանց 5'-կարբէթօքսի- (IV) և -կարբօքսի- (V) ածանցյալները:

I, IV և V-րդ միացությունների կենսաբանական հատկությունների մասին
կհաղորդվի առանձին:

INDOLE DERIVATIVES

XLI. SUBSTITUTED (BENZIMIDAZOLYL-2)-(2'-METHYLINDOLYL-3')METHANES

Z. V. ESSAYAN and G. T. TATEVOSSIAN

Synthesis of some alkyl-(benzimidazolyl-2)-(2'-methylindolyl-3')methanes (I) and their 5'-carbethoxy-(IV) and 5'-carboxy-(V) derivatives are described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, т. 1. М., 1967, стр. 385.
2. З. В. Есян, Л. А. Манучарова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. М. А. Phillips, J. Chem. Soc., 1928, 172, 2393, 3134; 1929, 2820; 1930, 1409; 1931, 1143.
4. H. R. Snyder, N. Smith, J. Am. Chem. Soc., 65, 2452 (1943).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕЗАМЕЩЕННОЙ и N-ЗАМЕЩЕННОЙ
 ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ К β,β-ДИМЕТИЛДИВИНИЛКЕТОНУ

Т. Р. АКОПЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

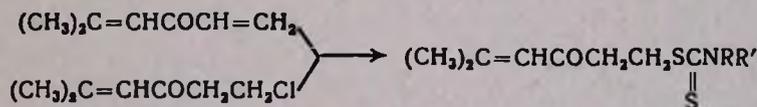
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 25 I 1972

β,β-Диметилдивинилкетон присоединяет дитиокарбаминовые кислоты по незамещенной винильной группе с образованием оксоалкиловых эфиров дитиокарбаминовых кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Ранее [1] было показано, что роданистый водород в присутствии серной кислоты присоединяется к β,β-диметилдивинилкетону, образуя соответствующий β-изопротиоцианэтилкетон. С целью установления порядка и направленности присоединения структурных аналогов нами в качестве исходных веществ взяты β,β-диметилдивинилкетон и соли незамещенной и N-замещенной дитиокарбаминовых кислот, полученных из эквивалентных количеств соответствующих аминов, сероуглерода и гидроксида аммония или едкого натра. Установлено, что дитиокарбаминовые кислоты присоединяются по незамещенной винильной группе β,β-диметилдивинилкетона в процессе выделения их из натриевой или аммониевой соли под действием эквивалентного количества 35 %-ной соляной кислоты.



Порядок присоединения дитиокарбаминовых кислот к β,β-диметилдивинилкетону доказаны встречным синтезом. Взаимодействием эквивалентных количеств 2-метил-4-оксо-6-хлоргексена-2 с N-метилдитиокарбаматом натрия в абсолютном этаноле в течение 3 часов при 60—65° получен продукт, идентичный с 2-метил-4-оксогексен-2,6-овым эфиром N-метилдитиокарбаминовой кислоты.

Попытки синтезировать 4-метил-4-оксогексоал-2,6-диэфиры N-замещенных дитиокарбаминовых кислот, исходя из 2 молей соответствующих натриевых солей дитиокарбаминовых кислот и 1 моля 2-метил-4-оксогексана-2,5 или 1-хлор-5-метил-5-хлоргексан-3-она, оказались безуспешными; полученные продукты по физико-химическим характеристикам

оказались идентичными с 2-метил-4-оксогексан-2,6-овыми эфирами N-замещенных дитиокарбаминовых кислот; смешанная проба этих соединений не дала депрессии.

Все полученные вещества представляют собой густые масла, разлагающиеся при перегонке. При протирании их в петролейном эфире они постепенно затвердевают и кристаллизуются. Их строение установлено на основании данных ИК и ЯМР спектроскопии, а чистота определялась с помощью газожидкостной хроматографии «Хром-2». По данным ИК спектров, все синтезированные соединения существуют только в ациклической форме, о чем свидетельствуют интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний $\nu_{C=O}$ 1676—1680, $\nu_{C=C}$ 1630, ν_{NH} 3280, ν_{C-S} 1510—1530 cm^{-1} .

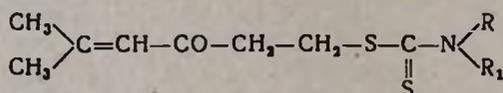
Сопоставление спектров ЯМР, снятых в CCl_4 на спектрометре «Varian T-60» с применением ГМДС в качестве внутреннего эталона, также дает возможность отнести полученные соединения к ациклической форме из-за наличия сигнала протона, находящегося у азота (7,20 м. д.).

Аналогичные соединения, описанные в литературе, также имеют ациклическую структуру [2,3,4].

Экспериментальная часть

Исходные β , β -диметилдивинилкетон [5], 2-метил-4-оксо-6-хлоргексен-2 [6] и соли незамещенной и N-замещенной дитиокарбаминовых кислот [7] получены по известному методу.

Таблица



R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %							
					C		H		N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	84,0	97—98	C ₉ H ₁₃ S ₂ NO	47,04	47,31	6,63	6,45	6,96	6,89	31,31	31,51
H	CH ₃	85,7	64—65	C ₉ H ₁₅ S ₂ NO	50,22	49,73	7,50	7,42	6,29	6,44	29,34	29,50
H	C ₂ H ₅	85,0	38—39	C ₁₀ H ₁₇ S ₂ NO	51,74	51,91	7,23	7,40	6,38	6,05	28,02	27,72
H	C ₃ H ₇	83,2	34—36	C ₁₁ H ₁₉ S ₂ NO	53,24	53,84	8,16	7,80	6,04	5,71	26,36	26,14
H	C ₄ H ₉	85,2	32—33	C ₁₂ H ₂₁ S ₂ NO	55,56	55,56	8,0	8,16	5,21	5,40	24,40	24,72
CH ₃	CH ₃	88,3	37—39	C ₁₀ H ₁₇ S ₂ NO	52,24	51,91	7,41	7,41	6,04	6,05	27,24	27,71
H	C ₆ H ₅	96,5	56—58	C ₁₄ H ₁₇ S ₂ NO	59,79	60,18	6,30	6,13	4,83	5,01	22,74	22,95
H	C ₆ H ₅ CH ₂	74,5	119—120	C ₁₅ H ₁₉ S ₂ NO	61,70	61,39	6,18	6,53	4,56	4,77	21,54	21,85
H	C ₈ H ₁₁	60,3	40—41	C ₁₄ H ₂₃ S ₂ NO	58,92	58,90	8,25	8,12	4,71	4,87	22,00	22,46

2-Метил-4-оксогексен-2,6-овые эфиры N-алкил-, аралкилдитиокарбаминных кислот. К охлажденному до -5 — 10° 2-метилгексадиен-2,5-ону-4 медленно по каплям добавляют одновременно концентрированный раствор хлористоводородной кислоты и дитиокарбамата, растворенного в минимальном количестве воды. Смесь перемешивают в течение 20 минут. Затем удаляют охлаждающую баню и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов. Смесь экстрагируют эфиром, несколько раз промывают водой и высушивают над сернистым натрием. После отгонки эфира получается маслообразное вещество, при растирании которого стеклянной палочкой в петролейном эфире образуются кристаллы, константы которых приведены в таблице.

ՀԱՂԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXII. N-ՑԵՂԱԿԱԿԱԾ ԵՎ ՉՑԵՂԱԿԱԿԱԾ ԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻՆԱԹԻՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ
β,β-ԴԻՄԵԹԻԼԴԻՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻՆ

Տ. Ռ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է β,β-դիմեթիլդիվինիլկետոնին N-տեղակալված և չտեղակալված դիթիոկարբամինաթթուների միացման ռեակցիան: Այդ ռեակցիայով գոյանում են համապատասխան N-տեղակալված և չտեղակալված դիթիոկարբամինաթթուների 2-մեթիլ-4-օքսոհեքսեն-2,6-ային էսթերներ (տես. աղ.): Ստացված միացությունները ենթարկվում են կենսաբանական ուսումնասիրության:

CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXII. ADDITION OF UNSUBSTITUTED AND N-SUBSTITUTED
DITHIOCARBAMIC ACIDS TO β,β-DIMETHYLDIVINYLKETONE

T. R. HAKOPIAN, R. M. KHACHATRIAN and S. H. VARTANIAN

β,β-Dimethyldivinyketone adds up to dithiocarbamic acids through the unsaturated vinyl group with the formation of oxoalkyl esters of dithiocarbamic acids. The structure of the synthesized compounds has been determined using IR and NMR spectroscopy data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. M. Хачатрян, С. К. Пуренян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 21, 835 (1968).
2. J. E. Jansen, R. A. Mathes, Am. Chem. Soc., 77, 2866 (1955).
3. J. L. Garraway, J. Chem. Soc., 1964, 4004.
4. J. L. Garraway, J. Chem. Soc., 1966, 92.
5. Н. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.
6. С. А. Варганян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 19, 876 (1968).
7. Сжнт. орг. преп., ИЛ, 4, 436 (1953).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.184+546.711+661.866+614.823.8

СПЕКТРЫ ЭПР ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА
ВО ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

А. А. МАРГАРЯН, Дж. С. АРУТЮНЯН и А. Л. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 X 1971

Показано структурное сходство фторфосфатных стекол с фосфатными и фторбериллатными.

Рис. 1, библ. ссылок 13.

Среди переходных элементов спектроскопия двухвалентного марганца в различных стеклообразных матрицах изучена довольно подробно [1—5].

В стеклах марганец люминесцирует только в двухвалентном состоянии, откуда и большой интерес к Mn^{2+} .

В последнее время появился ряд работ, посвященных исследованию спектров ЭПР Mn^{2+} в различных стеклообразных основах [6—10]. В этом смысле определенный интерес представляют фторфосфатные стекла, занимающие промежуточное место между кислородными и фторидными основами.

Наблюдаемые парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах обычно соответствуют переходу по электронному спину $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ [11]. В спектрах ЭПР стекол с марганцем наблюдаются две полосы с $g = 4,27 \pm 0,01$ и $g = 2,00 \pm 0,01$.

Согласно существующим представлениям, полоса с $g = 4,27$ должна наблюдаться при наличии орторомбических искажений центров, а полоса с $g = 2,00$ — при неискаженных октаэдрических и тетраэдрических центрах [12].

Для исследования выбраны стекла системы $P_2O_5—BaF_2—LaF_3$ и $P_2O_5—MgF_2—LaF_3$. Синтез осуществлялся на основе фторидов и $NH_4H_2PO_4$ в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000 в атмосфере аргона при 1100—1200°. Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре ER-9 фирмы Карл Цейс (ГДР) при рабочей частоте 9370 мГц.

На рисунке представлены спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах различного состава [5] (кр. 1—5) и спектры синтезированных нами фторфосфатных стекол (кр. 6—16).

Судя по спектрам, в силикатных стеклах (кр. 1—3) наблюдаются две полосы, а во фторбериллатных (кр. 4) и фосфатных (кр. 5) — только полоса с $g = 2,00$.

Спектры ЭПР Mn^{2+} в различных составах фторфосфатных стекол (см. рисунок) характеризуются с фактором $g=2,00 \pm 0,01$. Кривые поглощения ЭПР имеют почти одинаковую и симметричную форму. Исходя из экспериментальных данных можно заключить, что фторфосфатные стекла системы $P_2O_5-LaF_3-BaF_2$ и $P_2O_5-LaF_3-MgF_2$ описываются с одинаковыми близкими структурными свойствами.

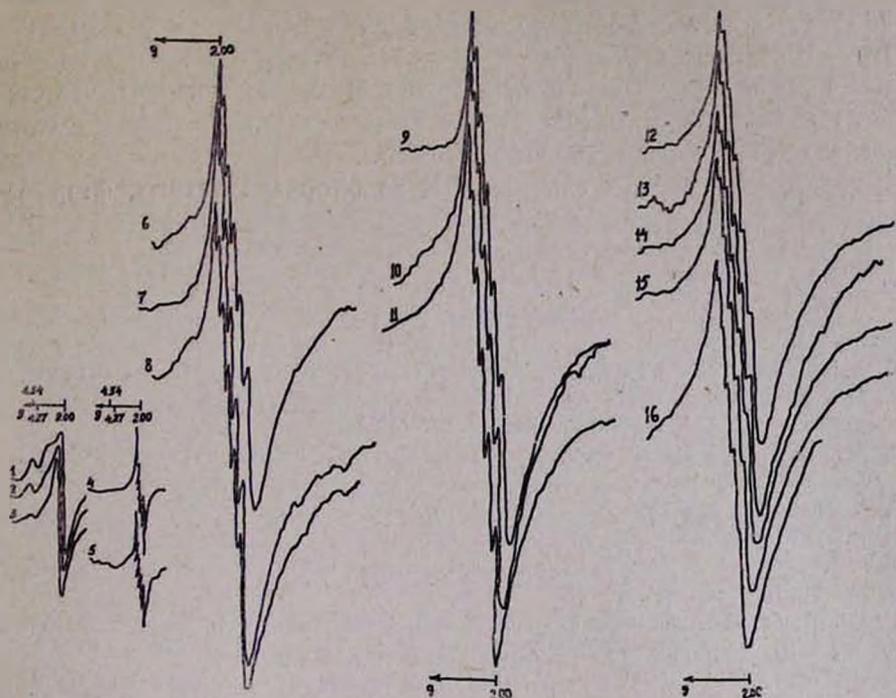


Рис. Спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах различного состава при $T=293^{\circ}K$. Составы стекол приведены в мольных частях и мол. $\%$ [5]. 1 — $Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2MnO_2$; 2 — $Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot MnO_2$; 3 — $K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2MnO_2$; 4 — $35BeF_2 \cdot 20AlF_3 \cdot 20CaF_2 \cdot 15SrF_2 \cdot 10MgF_2 \cdot 0,05MnF_2$; 5 — $ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 0,5MnO_2$. Составы фторфосфатных стекол приведены в вес. $\%$, концентрация активатора 0,05 вес. $\%$. 6 — $P_2O_5-80, LaF_3-10, BaF_2-10$; 7 — $P_2O_5-70, LaF_3-10, BaF_2-20$; 8 — $P_2O_5-70, LaF_3-20, BaF_2-10$; 9 — $P_2O_5-60, LaF_3-20, BaF_2-20$; 10 — $P_2O_5-60, LaF_3-5, BaF_2-35$; 11 — $P_2O_5-55, LaF_3-5, BaF_2-40$; 12 — $P_2O_5-90, LaF_3-5, MgF_2-5$; 13 — $P_2O_5-80, LaF_3-10, MgF_2-10$; 14 — $P_2O_5-70, LaF_3-10, MgF_2-20$; 15 — $P_2O_5-70, LaF_3-5, MgF_2-25$; 16 — $P_2O_5-65, LaF_3-25, MgF_2-10$.

При сравнении спектров ЭПР Mn^{2+} фторфосфатных стекол со фторбериллатными и фосфатными наблюдается аналогия формы спектров и значения g -факторов. Сходство ЭПР спектров различных по природе стеклообразных матриц можно понять при рассмотрении следующих положений о структуре стекла. В стекле всегда реализуются связи активатор (А) — лиганд (Л) — стеклообразователь (С) — лиганд (Л) — модификатор (М), т. е. А—Л—С—Л—М. Чем больше степень ковалентности связи Л—С, тем меньше степень ковалентности связи А—Л.

Сравнение фосфора и кремния показывает, что фосфор должен сильнее оттягивать на себя электронные оболочки кислорода, так как имеет большой заряд ядра и образует в тетраэдре (PO_4) пять валентных связей в фосфатных и фторфосфатных стеклах по сравнению с четырьмя, которые дает кремний в силикатных стеклах.

Таким образом, степень ковалентности А—Л должна быть в фосфатных и фторфосфатных стеклах меньше, чем в силикатных. В паре фторбериллатных и фторфосфатных стекол кислород заменен в ближней координационной сфере марганца фтором. Известно, что поляризуемость фтора меньше поляризуемости кислорода [13]. Это означает, что степень ковалентности связи Мп—F должна быть при прочих равных условиях значительно меньше, чем связи Мп—O.

Сходство химических связей А—К во фторбериллатных, фторфосфатных и фосфатных стеклах вызывают близкие спектры ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. О. Карапетян, С. Г. Лунтер, Д. М. Юдин, Изв. АН СССР, сер физ., 31, 811 (1967).
2. S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
3. Н. А. Горбачева, А. И. Кабакова, ЖПС, 6, 478 (1967).
4. Д. М. Юдин, Г. А. Цурикова, Г. Т. Петровский, Н. С. Старостин, Оптика и спектроскопия, 24, 966 (1968).
5. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
6. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, А. М. Кураджян, Арм. хим. ж., 22, 969 (1969).
7. С. Г. Лунтер, А. А. Маргарян, Сб. «Спектроскопия твердого тела», Изд. «Наука», М.—Л., 1969, стр. 221.
8. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокин, Д. М. Юдин, ФТТ, 9, 2874 (1967).
9. H. W. Wijn, R. F. Balderen, J. Chem. Phys., 46, 138 (1967).
10. А. А. Маргарян, Тр. II Всесоюз. симпозиума по химии неорг. фторидов, М., 1970, стр. 189.
11. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1966).
12. T. Castner, G. Newell, W. Holton, C. Slecher, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
13. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, М., 1959.

УДК 542.951.12+547.333+547.461

АЦИЛИРОВАНИЕ ЕНАМИНОВ ДИМЕДОНА АНГИДРИДАМИ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. Г. АГБАЛЯН и А. О. НШАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 IV 1972

Ранее было показано, что при реакции третичных енаминов димедона с хлорангидридами кислот происходит С-ацилирование [1]. Реакции ацилирования вторичных енаминов димедона дикетеном [2] и фенол-изоцианатом [3] также приводят к образованию продуктов С-ацилирования.

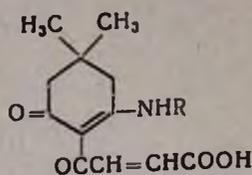
Нами изучена реакция первичных и вторичных енаминов димедона с ангидридами янтарной и малеиновой кислот. На основании данных ИК и ЯМР спектров полученным кислотам приписано строение С-ацилпроизводных. Так, в ЯМР спектре продукта взаимодействия ангидрида янтарной кислоты с метиленамином димедона отсутствует винильный протон у С₂. В ИК спектрах производных малеиновой кислоты имеются полосы поглощения, характерные для кетогруппы енаминов димедона (1570—1615 см⁻¹), амидного и сопряженного кислого карбонил (1670—1680 см⁻¹).

Способность полученных продуктов образовать гидрохлориды в трикраты свидетельствует о наличии NH- или NH₂-групп, не подвергшихся ацилированию.

Экспериментальная часть

Взаимодействие енаминов димедона с малеиновым ангидридом. К 0,02 моля енамина димедона добавляли раствор 0,02 моля малеинового ангидрида в 35 мл сухого бензола. Смесь кипятили на водяной бане 1 час. На следующий день сливали бензол с образовавшейся стекловидной массы, превращающейся при обработке гептаном в аморфный порошок (табл.).

Взаимодействие метиленамина димедона с янтарным ангидридом. По вышеописанной прописи получили из 1,53 г (0,01 моля) енамина димедона и 1,0 г янтарного ангидрида 1,78 г (70,5%) вещества с т. пл. 105° (петролейный эфир). Найдено %: С 61,88; Н 7,34; N 5,51. C₁₃H₁₉NO₄. Вычислено %: С 61,63; Н 7,56; N 5,54. Гидрохлорид—кремовый порошок с т. пл. 173° (спирт). Найдено %: Cl 12,42. C₁₃H₂₀NO₄Cl. Вычислено %: Cl 12,32.



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H*	81,0	125	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	60,40	60,70	6,63	6,39	5,72	5,90
CH_3 **	83,0	104—105	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	61,77	62,13	7,01	6,82	5,53	5,56
C_2H_5	75,1	85	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	63,37	63,38	7,39	7,22	5,40	5,28

* Т. пл. пикрата 130°. Найдено %: N 11,66; $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{11}$. Вычислено %: N 12,01.

** Т. пл. пикрата 115—117°. Найдено %: N 12,08. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{11}$. Вычислено %: N 11,70.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. H. Alt, A. J. Speziale, J. Org. Chem., 29, 798 (1964).
2. J. Goerdler, U. Keuser, Chem. Ber., 97, 2209 (1964).
3. С. И. Завьялов, И. А. Михайлопуло, В. И. Гунар, Л. Ф. Овечкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 859.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91 + 547.964.4

СИНТЕЗ ПОЛИПЕПТИДОВ И СОПОЛИПЕПТИДОВ,
 СОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Одним из методов направленного изменения фармакологических свойств лекарственных веществ является присоединение их к полимерам [1]; при этом применение биополимеров дает определенные преимущества.

Продолжая ранее начатые работы [2], мы задались целью модифицировать свойства некоторых из широко применяемых лекарственных веществ присоединением их к полипептидам. Для этого, применяя в качестве инициаторов полимеризации N-карбоксиянгидридов DL-аланина и саркозина сульфаниламидные (сульфадимезин, стрептоцид, этазол, уросульфам), местноанестезирующие (новокаин и дикаин в виде оснований, анестезин) или туберкулостатические препараты (тубазид, парааминосалициловая кислота) с почти количественными выходами, получены водорастворимые полипептидные производные указанных лекарственных веществ.

Кроме того, при совместной полимеризации смеси N-карбоксиянгидридов DL-аланина и глицина, DL-норлейцина, L-фенилаланина или DL-валина, взятых в различных соотношениях (от 1:1 до 4:1), в присутствии тех же инициаторов, получены как водорастворимые [DL-аланин, глицин (1:1 и 2:1); DL-аланин, DL-валин (2:1, 3:1 и 4:1)-анестетики], так и водонерастворимые сополипептиды [DL-аланин, L-фенилаланин (1:1, 2:1 и 3:1)-тубазид; DL-аланин, DL-валин (1:1)-анестетики; DL-аланин, DL-норлейцин (1:1 и 2:1)-тубазид или анестетики], содержащие на C-конце остатки лекарственных веществ.

Полимеризация и сополимеризация проведены в абсолютном диоксиде при комнатной температуре в течение 6—12 суток. Соотношение мольных количеств N-карбоксиянгидридов и лекарственных веществ при полимеризации равнялось 5:1 и 10:1, а при сополимеризации—10:1, считая на суммарное количество двух взятых N-карбоксиянгидридов. Строение полученных веществ подтверждено данными ИК и УФ спектров, а также элементным анализом. Реакция биурета для DL-аланинсодержащих полипептидов и сополипептидов положительна. Найденное мольное соотношение аминокислот в сополипептидах [3] совпадает с исходным соотношением взятых N-карбоксиянгидридов аминокислот.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тр. II Всесоюз. симпозиума по хим. и физ.-хим. физиологически и оптически активным полимерным веществам, Изд. «Зинатне», Рига, 1971; Тезисы докладов III симпозиума по физиологич. активным синтет. полимерам и макромолекул. моделям биополимеров, Изд. «Зинатне», Рига, 1971.
2. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972); Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Арм. хим. ж., (в печати); Ц. Е. Агаджанян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. Т. С.Пасхина, *Современные методы в биохимии*, т. 1, Изд. «Медицина», М., 1964, стр. 162.

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

Ц. Е. АГАДЖАНЯН

Поступило 19 V 1972.

Ազատյան Վ. Դ. — Փառապանծ հորեկյան 903

ԸՆԳԻՏԱԿԱՆ և ԴԻՊԼՈՄԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Բարայան Հ. Գ., Զրյան Գ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Ասլանյան Մ. Վ. — Ազատական և ազատագրի խառնուրդների հետ սելենի փոխազդման կինեմաթիկան 906

Բեյբության Մ. Հ., Մանթաշյան Ա. Հ., Սահակյան Ա. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գաղափար սեպտիմիայի կինեմաթիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրությունն ազդեկայինների ստանդարտ մեթոդով: Քլորոֆ ԳԳԿՅՈՒՆՍԵՎՅԱՆ ԷԹԱՆԻ ՖՈՏՈԵԼԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ 911

Մելիքյան Ն. Ա., Մելիքյան Լ. Գ., Շաքարյան Է. Լ. — Ստերոլի և քլորապրենի սոլյուբիլիզացիա 916

Բեյլիյան Ն. Մ., Մխիթարյան Ս. Լ., **Զայրիկյան Հ. Հ.** — Վինիլացետաատի ազդեկությանն պոլիմերացման տարրական ակտերի հաստատունների մասին 923

Հայկազյան Է. Ա., Առաքելյան Ն. Մ., Իսաբեկյան Ս. Ս. — Գլեցերինի α-մոնոքլորհիդրինի էլեկտրաքիմիական ֆտորավորում 927

Մ.ՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՃԱՎԻՅԻԿ ԲԻՄԻԿ

Գրիգորյան Լ. Ա., Գողոսյան Ա. Ն., Քառայան Վ. Մ. — Գալլիումի էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշում 931

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Մեսրոպյան Է. Գ., Բուհիարյան Յու. Ա., Յաղաբյան Է. Ա., Դանդայան Մ. Տ. — Ալկիլ-դիֆերիլացետաատաթթուների էթիլէթերների սինթեզ և փոխարկումները 936

Զայրիկյան Մ. Գ., Ղազարյան Շ. Հ., Դանդայան Մ. Տ. — α-Տեղակալված γ-կարբոքսիլ-γ-վալերոլալանոնների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները 941

Վարդանյան Ս. Ա., Վարդանյան Ա. Գ., Արարատյան Հ. Ա. — 1,1-Դիաբիլ-2-հալոգենէթանների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները 948

Աղաջանյան Յ. Ս., Համբարյան Կ. Լ., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Զաչոյան Ա. Ա. — Կենսաբաններն ախտի պոլիմերներ: I. Յիստոսթեիլ խմբեր պարունակող պոլիպեպտիդների սինթեզ 955

Պապայան Հ. Լ., Գալստյան Լ. Ս. — Ինդուլի ածանցյալներ: XL. N-Մոնո- և N,N-դիալկիլալանոլալված ալիլալանոլների սինթեզ 963

Սոսյան Զ. Վ., Քաղեհայան Գ. Տ. — Ինդուլի ածանցյալներ: XLI. Տեղակալված (բենզիլմիդատիլ-2)-(2'-մեթիլիմիդատիլ-3')մեթաններ 969

Հակոբյան Տ. Ռ., Խաչատրյան Ռ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ. — Չհազեցած միացությունների քիմիա: XXXII. N-Տեղակալված և շահակալված դիֆիոկարբոմիլանոլներ և միացում β,β-դիմեթիլվինիլկետոնին 975

ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Մարգարյան Ա. Ա., Հարությունյան Զ. Ա., Գրիգորյան Ա. Լ. — Յուրեֆոսֆատային ապակիներում երկվալինա մանգանի էՊՌ ապակարները 978

Աղբալյան Ս. Գ., Նշանյան Ա. Օ. — Դիմեդոնի ենամիներների ացիլում երկկարբոնական թթուների անհիդրիզացի 981

ՆՄԱՄԱԿՆԵՐ ԽԱՐԱԳՐՈՒՄՆԵՐ

Աղաջանյան Յ. Ս. — Բուժիչ նյութեր պարունակող պոլիպեպտիդների և համատեղ պոլիպեպտիդների սինթեզ 983

Азатян В. Д. — Славный юбилей 903

Общая и физическая химия

Бабаян Г. Г., Чтян Г. С., Паносян Г. С., Асланян М. В. — Кинетика взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот 906

Бейбутиян М. А., Манташян А. А., Саакян А. С., Налбандян А. Б. — Изучение кинетики и механизма газофазных реакций методом вымораживания радикалов. Сенсibilизированное хлором фотохимическое окисление этана 911

Мелконян Н. А., Мелконян Л. Г., Шакарян Э. Л. — Солюбилизация стирола и хлоропрена 916

Бейлерян Н. М., Мхитарян С. Л., **Чалтыкян О. А.** — О константах элементарных актов радикальной полимеризации винилацетата 922

Айказян Э. А., Аракелян Н. М., Исабекян С. Е. — Электрохимическое фторирование α -монохлоргидрина глицерина 927

Неорганическая и аналитическая химия

Григорян Л. А., Погосян А. Н., Тараян В. М. — Экстракционно-флуориметрическое определение галлия 931

Органическая химия

Месропян Э. Г., Бунятыан Ю. А., Ягубян Э. А., Дангян М. Т. — Синтез и превращения этиловых эфиров алкилглицидилацетоуксусных кислот 936

Залинян М. Г., Казарян Ш. А., Дангян М. Т. — Синтез и некоторые превращения α -замещенных γ -карбоксивалеролактонов 941

Вартамян С. А., Вартамян А. Г., Араратян Е. А. — Синтез 1,1-диарил-2-галлондэтанов и их некоторые превращения 948

Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А. — Биологически активные полимеры. I. Синтез полипептидов, содержащих цитотоксические группы 955

Папаян Г. Л., Галстян Л. С. — Производные индола. XL. Синтез N-моно- и N,N-диалкилзамещенных триптаминов 963

Есаян Э. В., Татевосян Г. Т. — Производные индола. XLI. Замещенные (бензимидазол-2)-(2'-метилиндолил-3')метаны 969

Акопян Т. Р., Хачатрян Р. М., Вартамян С. А. — Химия неопределенных соединений. XXXII. Присоединение незамещенной и N-замещенных дитиокарбаминовых кислот к β , β -диметилвинилкетону 975

Краткие сообщения

Маргарян А. А., Арутюнян Дж. С., Григорян А. Л. — Спектры ЭПР двухвалентного марганца во фторфосфатных стеклах 978

Агбалян С. Г., Нишанян А. О. — Ацилирование енаминов димедона ангидридами дикарбоновых кислот 981

Письма в редакцию

Агаджанян Ц. Е. — Синтез полипептидов и сополипептидов, содержащих лекарственные вещества 983

CONTENTS

<i>Azatlan V. D.</i> —Glorious Jubilee	903
General and Physical Chemistry	
<i>Babayan H. G., Chilan G. S., Panosstan G. S., Aslantian M. V.</i> —The Kinetics of Interaction of Selenium with a Mixture of Hydrochloric and Nitric Acids	906
<i>Beyboutian M. H., Mantashian A. H., Sahakian A. S., Nalbandian A. B.</i> —Study of Gas Phase Reaction of Ethane Oxidation in the Presence of Photochemically Sensibilized Chlorine by Radical Freezing Method . . .	911
<i>Melkonian N. A., Melkontan L. G., Shakurtan E. L.</i> —Solubilization of Styrene and Chloroprene	916
<i>Beylerian N. M., Mkhitarian S. L., Chaltikian H. H.</i> —The Rate Constants of the Elementary Acts of Vinyl Acetate Radical Polymerization	922
<i>Hakbazian E. A., Arakellian N. M., Isabekian S. E.</i> —Electrochemical Fluorination of α -Monochlorohydrin of Glycerol in Anhydrous Hydrogen Fluoride	927
Inorganic and Analytical Chemistry	
<i>Grigorian L. A., Poghosstan A. N., Tarayan V. M.</i> —Extractive Fluorometric Determination of Gallium	931
Organic Chemistry	
<i>Mesrobian E. G., Bountatian Yu. A., Yaghoubian E. A., Danghian M. T.</i> —Synthesis and Transformations of Ethyl Esters of Alkylglycidylacetoacetic Acids	936
<i>Zalinian M. G., Kazarian Sh. H., Danghian M. T.</i> —Synthesis and Transformation of α -Substituted γ -Carboxy- γ -valerolactones	941
<i>Vartanian S. A., Vartanian A. G., Araratian Y. A.</i> —The Synthesis of 1,1-Diaryl-2-haloethanes and some of Their Transformations	948
<i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L., Gharibjantian B. T., Chachoyan A. A.</i> —Biologically Active Polymers. I. Synthesis of Polypeptides Containing Cytotoxic Groups	955
<i>Papayan H. L., Galstian L. S.</i> —Studies on Indole Derivatives. XL. Synthesis of N-Mono- and N,N-Dialkylsubstituted Tryptamines	963
<i>Essayan Z. V., Tatevosstan G. T.</i> —Indole Derivatives. XLI. Substituted (Benzimidazolyl-2)-(2'-methylindolyl-3')methanes	969
<i>Hakopian T. R., Khachatryan R. M., Vartanian S. H.</i> —Chemistry of Unsaturated Compounds. XXXII. Addition of Unsubstituted and N-Substituted Dithiocarbamic Acids to β,β -Dimethyldivinyketone	975
Short Communications	
<i>Margarian A. A., Haruthyunian J. S., Grigorian A. L.</i> —EPR Spectra of Bivalent Manganese in Fluorophosphat Glasses	978
<i>Aghballian S. G., Nshanian A. O.</i> —Acylation of Dimedon Enamines by Dicarboxylic Acid Anhydrides	981
Letters to the Editor	
<i>Aghajanian Ts. Ye.</i> —Synthesis of Polypeptides and Copolypeptides Containing Drug	983

СИНТЕЗ 1,1-ДИАРИЛ-2-ГАЛОИДЭТАНОВ И ИХ
 НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. А. ВАРТАНЯН, А. Г. ВАРТАНЯН и Е. А. АРАРАТЯН

Поступило 7 XII 1971

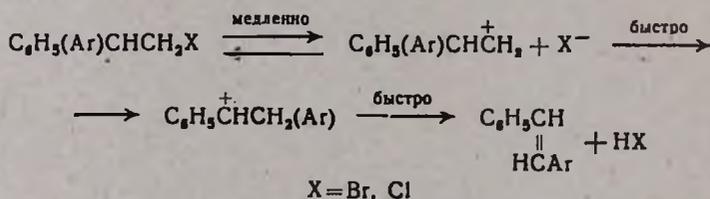
Ереванский физический институт

Описан синтез 1,1-диарил-2-галлоидэтанов из 1,2-дигалоид-1-фенилэтанов. Первичный галоид в присутствии $TiCl_4$ при комнатной температуре не аступает в реакцию Фриделя—Крафта. При термическом дегидрогалогенировании в высококипящих протонных растворителях 1,1-диарил-2-галлоидэтанов перегруппировываются в транс-диарилэтилены.

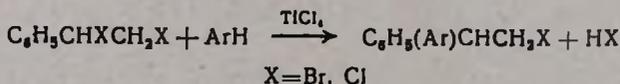
Табл. 3, библиографических ссылок 15.

Исследования в области синтеза диарилэтиленов стали интенсивно развиваться после того, как была установлена сцинтилляционная активность монокристалла стильбена [1—4].

Синтезы диарилэтиленов описаны в литературе [5—12]. Предлагаемый нами метод синтеза основан на внутримолекулярной перегруппировке 1,1-диарил-2-галлоидэтанов в высококипящих протонных растворителях по механизму Вагнера—Меервейна, согласно схеме:



Исходные 1,1-диарил-2-галлоидэтанов впервые синтезированы Хеппом [13] по методу Байера [14]. Разработанный нами метод [15] получения 1,1-диарил-2-бром(хлор)этанов основан на алкилировании ароматических углеводородов дигалоидэтиларилабензолами в присутствии четыреххлористого титана, согласно схеме:



При наличии одной электронодонорной группы в ароматическом кольце в качестве растворителей служили сами алкилируемые углеводороды (бензол, толуол, кумол, фенилциклогексан, дифенилметан и т. п.). При наличии же двух и более таких групп (*п*-, *о*-, *м*-ксилолы, мезитилен,

дурил и др.) реагирующие вещества брались в эквимольных соотношениях, так как даже при комнатной температуре образуются триарилэтаны. В этих случаях нарушение селективности алкилирования ароматических углеводородов обусловлено их большей нуклеофильностью.

При избытке $TiCl_4$ как при комнатной температуре, так и при небольшом ее повышении выход основных продуктов резко уменьшается и затрудняется их выделение. Образование побочных продуктов следует объяснить частичным дегидрогалогенированием продуктов реакции, в результате чего образуются полимерные продукты.

Строение полученных диарилгалоидэтанов подтверждено их превращением в соответствующие несимметричные диарилэтилены, многие из которых описаны в литературе.

При термическом разложении 1,1-диарил-2-галоидэтанов наряду с другими продуктами образуются соответствующие *транс*-диарилэтилены. При кипячении в апротонных высококипящих растворителях (фенилциклогексан) происходит разложение с выделением галоидоводорода; диарилэтилены не образуются.

Экспериментальная часть

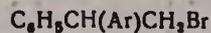
1,1-Дифенил-2-бромэтан. К раствору 100 г α,β -дибромэтилбензола в 400 мл сухого бензола при перемешивании небольшими порциями в течение 5 минут прибавлено 42 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего реакционная смесь при помешивании слита на лед. К расслоившейся смеси прибавлен эфир, органический слой отделен от водного, последний промыт новой порцией эфира, присоединенной к эфиру-бензольному раствору. Раствор промыт водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки растворителей остаток перегнан в вакууме; вещество в приемнике закристаллизовалось (табл. 1).

Так же получены 1-фенил-1-толил-2-бромэтан и 1-фенил-1-(4-циклогексофенил)-2-бромэтан (табл. 1).

1-Фенил-1-(*n*-кумил)-2-бромэтан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола в 100 мл кумола при перемешивании небольшими порциями в течение 3 минут прибавлено 11 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 5 часов, после чего слита на лед. Органический слой отделен от водного, последний промыт эфиром, присоединен к основному продукту. После отгонки эфира избыток кумола отогнан с водяным паром; оставшееся масло отделено от воды и растворено в эфире, эфирный слой высушен над хлористым кальцием и пропущен через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира получено 11 г (73%) светло-желтого вязкого масла (табл. 1).

1-Фенил-1,2-ди-(*n*-ксилил)этан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола в 100 мл *n*-ксилола при перемешивании в течение 3 мин. прибавлено небольшими порциями 6,5 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего слита на лед. Органический слой

Таблица 1



Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R_f
							С		Н		Br		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C_8H_5	45,0	62–63	170–175/3	—	—	$C_{14}H_{13}Br$	64,27	64,36	5,41	4,98	30,75	30,72	0,71*
$CH_2C_6H_4$	69,9	—	154–158/8	1,2712	1,5975	$C_{15}H_{13}Br$	65,30	65,49	5,42	5,49	29,45	29,00	0,43**
$(CH_2)_2CHC_6H_4$	73,0	—	—	1,2380	1,5828	$C_{17}H_{16}Br$	—	—	—	—	22,60	23,10	0,80*
<i>o</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	68,0	71–72	145–151/1	—	1,5970	$C_{16}H_{17}Br$	66,65	66,43	5,88	5,84	27,80	27,68	0,90***
<i>m</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	55,3	43	—	—	—	$C_{16}H_{17}Br$	—	—	—	—	28,15	27,68	0,77****
<i>p</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	68,1	70–71	—	—	—	$C_{16}H_{17}Br$	67,14	66,43	6,00	5,88	28,00	27,68	0,55**
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	62,0	—	—	1,2207	1,5951	$C_{21}H_{19}Br$	71,81	71,96	5,30	5,41	—	—	—
$C_6H_5C_6H_4$	70,1	67–68	—	—	—	$C_{20}H_{17}Br$	71,07	71,09	5,30	5,44	—	—	0,80****
$C_6H_5OC_6H_4$	57,7	—	—	1,3401	1,6055	$C_{20}H_{17}OBr$	67,70	68,00	4,88	4,81	—	—	0,61**
$C_6H_{11}C_6H_4$	58,3	—	152–157/1	—	—	$C_{26}H_{23}Br$	—	—	—	—	23,15	23,32	0,48**

* Окись алюминия. Степени активности, растворитель — петролейный эфир—хлороформ, 9:1; проявитель — йод.

** Растворитель — петролейный эфир.

*** Растворитель — петролейный эфир—ацетон, 9:1.

**** Растворитель — петролейный эфир—хлороформ, 6:1.

отделен, водный промыт эфиром, присоединенным к основному продукту. После удаления растворителей оставшаяся, пропитанная маслом кристаллическая масса отжата, растерта с ацетоном и дважды перекристаллизована из спирта (кипячение с углем). Получено 14 г (76,9%) бесцветных кристаллов с т. пл. 80—81°. Найдено %: С 92,17; Н 8,35; мол. вес 314 (определен масс-спектрометрически). Вычислено %: С 92,30; Н 8,28; мол. вес 314.

Тем же путем из дибромстирола и мезитилена получен 1-фенил-1,2-димезитилэтан; выход 7 г (40,86%), т. пл. 111—112°. Найдено %: С 90,69; Н 8,9; мол. вес 344 (определен масс-спектрометрически). $C_{26}H_{30}$. Вычислено %: С 91,23; Н 8,77; мол. вес 342.

Аналогично из *o*-, *p*-, *m*-ксилолов получены 1-фенил-1,2-ди(*o*-ксилил)-этан и 1-фенил-1,2-ди(*m*-ксилил)этан, соответственно.

1-Фенил-1-(3',4'-диметилфенил)-2-бромэтан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола и 5,3 г *o*-ксилола в 100 мл хлорбензола при перемешивании в течение 3 минут прибавлено 5,5 мл $TiCl_4$. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего слита на лед. Органический слой отделен, водный промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. Эфир отогнан, хлорбензол перегнан с водяным паром, оставшееся масло отделено от воды растворением в эфире, раствор высушен над хлористым кальцием. После удаления эфира оставшееся масло при стоянии закристаллизовалось. Вещество перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) (табл. 1).

Аналогично получены 1-фенил-1-(2',4'-диметилфенил)-2-бромэтан и 1-фенил-1-(2',5'-диметилфенил)-2-бромэтан (табл. 1).

1-Фенил-1-бифенилил-2-бромэтан. К раствору 13,2 г α,β -дибромэтилбензола и 7,7 г дифенила в 100 мл четыреххлористого углерода прибавлено 5,5 мл $TiCl_4$, смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня. После обычной обработки и отгонки растворителей получено 12 г (70,1%) сырого кристаллического продукта. Вещество дважды перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) (табл. 1).

В тех же условиях получены 1-фенил-1-(*p*-анизил)-2-бромэтан, 1-фенил-1-(*p*-феноксифенил)-2-бромэтан и 1-фенил-1-(α -нафтил)-2-бромэтан (табл. 1).

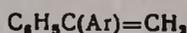
1,1-Дифенил-2-хлорэтан. К раствору 35 г (0,2 моля) 1-фенил-1,2-дихлорэтана в 200 мл бензола постепенно прибавлено 22 мл (0,2 моля) $TiCl_4$. Реакционная смесь оставлена на 24 часа при комнатной температуре. Смесь слита на лед, экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. После отгонки растворителей продукт перегнан при 1139—1140°/2 мм; при трении стеклянной палочкой кристаллизуется. После перекристаллизации из спирта т. пл. 38—39°. Выход 18,2 г (42,13%). Найдено %: Cl 16,39. $C_{14}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 16,40. ТСХ (окись алюминия, петролейный эфир) $R_f = 0,70$.

Аналогично получен 1-фенил-1-толлил-хлорэтан, т. кип. 172—178°/5 мм; n_D^{20} 1,5826; выход 18,6 г (47%).

1-Фенил-1-бифенилил-2-хлорэтан. К раствору 17,5 г (0,1 моля) 1-фенил-1,2-дихлорэтана и 15,4 г (0,1 моля) дифенила в 100 мл четыреххлористого углерода постепенно прибавлено при перемешивании 11 мл (0,1 моля) $TiCl_4$. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре 48 часов. Продукт реакции слит на лед, затем экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой, высушен над $CaCl_2$. После удаления эфира 1-фенил-1-бифенилил-2-хлорэтан перекристаллизован из этилового спирта; т. пл. 76—77°. Выход 11,7 г (40%). ТСХ (на окиси алюминия, петролейный эфир) $R_f = 0,97$ и $R_f = 0,96$ (подвижная фаза — петролейный эфир, хлороформ, 1:2).

1-Фенил-1-арилэтилены. К 0,05 моля 1-фенил-1-арил-2-бромэтана при перемешивании постепенно прибавлен раствор 14 г (0,25 моля) едкого кали в 80 мл спирта. Раствор кипятился с обратным холодильником 4—5 часов, охлажденный раствор разбавлен большим количеством воды, экстрагирован эфиром, эфирный раствор тщательно промыт водой до нейтральной реакции и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира жидкие продукты перегнаны в вакууме, а кристаллические перекристаллизованы из спирта. Выход и данные элементных анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2



Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %			
						С		H	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_6H_5	69,0	—	110—112/3	1,6107	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—
$CH_3C_6H_4$	51,5	—	119—120 2—3	1,6025	$C_{15}H_{14}$	92,75	92,78	7,31	7,21
$C_6H_{11}C_6H_4$	39,4	99—100	—	—	$C_{20}H_{22}$	90,70	91,60	8,78	8,39
$(CH_3)_2CHC_6H_4$	46,7	—	175—178/10	—	$C_{17}H_{18}$	92,02	91,89	8,11	8,10
<i>o</i> -(CH_3) $_2C_6H_3$	64,5	84—85	—	1,5912	$C_{18}H_{16}$	91,95	91,02	8,58	7,71
<i>m</i> -(CH_3) $_2C_6H_3$	44,0	—	180—182/3	—	$C_{16}H_{16}$	91,02	91,02	7,74	7,71
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	32,5	28—29	—	—	$C_{21}H_{18}$	93,28	93,30	6,23	6,66
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	56,0	94	—	—	$C_{20}C_{16}$	93,82	94,02	6,58	6,25
$CH_3OC_6H_4$	19,0	74—75	—	—	$C_{18}H_{14}O$	—	—	—	—
α - $C_{10}H_7$	67,6	57—58	—	—	$C_{18}H_{14}$	93,82	93,50	6,20	6,49

1-Фенил-2-арилэтилены. Смесь 0,03 моля 1-фенил-1-арил-2-галлоидэтана в 100 мл этиленгликоля кипятилась с обратным холодильником в течение 4—5 часов. После охлаждения смесь разбавлена большим количеством воды. В случаях выделения продукта реакции в кристаллическом виде он отфильтрован и перекристаллизован из спирта, в случаях же выделения в маслообразном виде или в виде смеси кристаллов с маслообразным веществом он извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт водой

и высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток во всех случаях кристаллизовался; вещество перекристаллизовано из спирта. Константы, выходы и данные элементных анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3



Ar	Выход, %		Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
	Br	Cl			C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_6H_5	67,0	67,0	124	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—
$CH_3C_6H_4$	94,7	71,1	121	$C_{15}H_{14}$	—	—	—	—
$C_6H_{11}C_6H_4$	43,8	81,0	134	$C_{20}H_{22}$	90,94	91,60	8,74	8,38
$(CH_3)_2CHC_6H_4$	56,7	64,0	86	$C_{17}H_{18}$	92,53	91,47	7,78	8,52
<i>o</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	78,8	21,1	78	$C_{16}H_{16}$	—	—	—	—
<i>m</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	60,7	20,5	44	$C_{16}H_{16}$	92,29	92,35	7,78	7,61
<i>p</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	80,3	25,0	46	$C_{16}H_{16}$	92,44	92,35	7,77	7,61
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	52,0	18,5	104	$C_{21}H_{18}$	93,28	93,30	6,23	6,66
$C_6H_5C_6H_4$	80,0	93,0	218	$C_{20}H_{16}$	93,50	93,75	6,45	6,25
$CH_3OC_6H_4$	16,0	17,4	135	$C_{15}H_{14}O$	—	—	—	—
$C_6H_5OC_6H_4$	76,0	70,0	125	$C_{20}H_{18}O$	88,47	88,23	6,20	5,82
α - $C_{10}H_7$	94,5	—	146	$C_{18}H_{14}$	93,82	93,50	6,20	6,49

1,2-Дифенил-транс-этилен. Смесь 5,3 г 1,1-дифенил-2-хлорэтана и 25 мл этиленгликоля кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов. После охлаждения смесь разбавлена большим количеством воды. Кристаллический продукт перекристаллизован из спирта; т. пл. 124—125°. Выход 2,95 г (67%). Остальные диарил-транс-этилены получены аналогично стилибену (табл. 3). Строение 1,2-диарил-транс-этиленов доказано отсутствием депрессии температуры плавления смешанных проб с заведомыми образцами.

1,1-ԴԻՍԻՐԻԼ-2-ԷՆԼԻՆԻ ԹԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Է. Ա. ԱՐԱՐԱՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայով մի շարք 1,1-դիարիլ-2-հալոգենէթանների ստացումը սենյակի ջերմաստիճանում, $TiCl_4$ ընտրողական կատալիզատորի ներկայությամբ, արոմատիկ ածխաջրածինների և 1,2-դիհալոգեն-1-ֆենիլէթանի փոխազդմամբ: Ստացված միացություններում արիլ ու-

դիկալի դիրքն ապացուցված է KOH -ի սպիրտային լուծույթում նրանցից համապատասխան ոչ սիմետրիկ դիարիլէթիլենների ստացմամբ: Սինթեզված 1,1-դիարիլ-2-հալոգենէթանները էթիլենգլիկոլի կամ դիէթիլենգլիկոլի մեջ եռացնելիս հալոգենաջրածին անջատելով վերախմբավորվում են համապատասխան ստիրենների: Ապացուցված է, որ վերախմբավորումը տեղի է ունենում Մեերվեյն-Վազեների սխեմայի համաձայն:

THE SYNTHESIS OF 1,1-DIARYL-2-HALOETHANES AND SOME OF THEIR TRANSFORMATIONS

S. A. VARTANYAN, A. G. VARTANYAN, Y. A. ARARATIAN

The synthesis of 1,1-diaryl-2-halo-ethanes is described, where 1,2-dihalo-1-phenyl-ethanes are used as haloalkanes. It is shown that at room temperature the primary halo-atom does not take part in the Friedel-Crafts reaction in the presence of titanium chloride.

In high boiling protinic solvents the 1,1-diaryl-2-haloethanes by thermal dehydrohalogenation undergo intermolecular rearrangement and are converted into trans-diarylethylenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. C. Sangster, J. W. Irvine, J. Chem. Phys., 24, 670 (1956).
2. Ю. В. Набойкина, В. К. Доброхотова, В. В. Угланова, Изв. АН СССР, сер физ., 24, 744, (1960).
3. Ю. В. Набойкин, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, В. В. Угланова, Авт. свид. СССР № 132728, 1960.
4. С. А. Варганян, А. Г. Варганян, Авт. свид. № 210143, 1967.
5. Смят. орг. преп., ИЛ, М., 11, 483, 1949.
6. J. Everett, G. Kon, J. Chem. Soc., 1948, 11, 1601.
7. J. Elbsk, J. Pr. Chem., 47, 54 (1893).
8. P. Pascal, L. Normand, Bull. Soc. Chim. Fr., IV 9, 1061 (1911).
9. A. Blank, Lieb. Ann., 248, 7 (1838).
10. J. Irvine, J. Weir, J. Chem. Soc., 91, 1384 (1907).
11. A. Barld, W. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 54, 3969 (1932).
12. J. Wood, J. Bacon, K. Melbohm, W. Throckmorton, G. Turner, J. Am. Chem. Soc., 63, 1334 (1941).
13. E. Hepp, Ber., 7, 1409 (1874).
14. A. Baeyer, Ber., 5, 25, 1094 (1872).
15. С. А. Варганян, А. Г. Варганян, Авт. свид. СССР № 2265579, 1968.