

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Մ Ի Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազաթյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Ն. Գ. Բաբայան, Գ. Ն. Գրիգորյան, Գ. Յ. Քաղեհոյան (գլխ. խմբագրի), Վ. Մ. Քառայան, Յ. Մ. Հակոբյան, Ն. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Ն. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (գլխ. քարտուղար), Յ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.435.21+541.127+542.952.6+547.361.2+661.728.892

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛА НА КИНЕТИКУ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ
ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫН. М. БЕЙЛЕРЯН, А. К. АВАКЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 V 1972

Изучено влияние диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ) на кинетику полимеризации винилацетата (ВА), инициированной динитрилом азонизомасляной кислоты (ДАК). Установлено, что скорость реакции находится в обратной зависимости от концентрации амина, эффективная энергия активации полимеризации в присутствии амина на 6,7 ккал больше, чем в его отсутствии. Установлена линейная зависимость $1/\tau$ от $1/[A]_0$ (где τ —индукционный период полимеризации; $[A]$ —концентрация ДЭАЭ) и на основе литературных данных по фотополимеризации определена константа передачи цепи через молекулу амина.

$$k_{\text{ДЭАЭ}} = 1,38 \cdot 10^4 \exp(-4200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 7.

При изучении блок-полимеризации винилацетата, инициированной системой перекись бензоила—триэтанолламин, было показано [1—3], что триэтанолламин принимает непосредственное участие в актах инициирования, роста и обрыва цепей. Под действием ряда аминов увеличивается скорость гомолиза перекисей, что приводит к увеличению скорости инициирования.

При применении систем амин—перекись в качестве инициатора полимеризации необходимо учесть также дополнительное влияние на все элементарные акты продуктов окисления аминов. Это очень осложняет выяснение механизма действия аминов; поэтому целесообразнее изучить влияние аминов в отсутствие перекисей.

В этой связи применение ДАК в качестве инициатора должно упростить суждение о роли аминов в различных актах полимеризации, исключая возможность непосредственного взаимодействия с инициатором [4], избавляя систему от осложнений, вызванных продуктами такого взаимодействия, и упрощая суждение о роли аминов в акте передачи цепи, т. к. передачей цепи азо-соединением можно пренебречь [5].

В приводимой работе изучено влияние ДЭАЭ на полимеризацию ВА, инициированную ДАК.

Экспериментальная часть

Влияние ДЭАЭ на полимеризацию ВА, инициированную ДАК, изучалось при 40, 45, 50, 55, 60°C дилатометрическим методом в атмосфере гелия (содержание кислорода < 0,005 %).

Дилатометр заполнялся на вакуумной установке с предварительным обезгаживанием реакционной смеси (остаточное давление 10^{-4} мм. рт. ст.). После заполнения дилатометра реакционной смесью в систему подавался гелий.

Полимеризация велась в термостате, где температура поддерживалась с точностью до $\pm 0,05^\circ$ при постоянном помешивании реакционной смеси магнитной мешалкой.

Концентрация амина варьировалась в интервале 0,1—0,4 моль/л (малые добавки амина практически не влияют). Концентрация ВА в зависимости от присутствия различного количества амина колебалась от 10,24 (при $[A]_0 = 0,4M$) до 10,81M (при $[A]_0 = 0,1$).

ВА для полимеризации очищался перегонкой на ректификационной колонке и дальнейшей вакуумной отгонкой мономера: из частично ($\approx 10\%$) заподимеризовавшейся в атмосфере гелия массы [6]. Амин очищался перегонкой в вакууме в атмосфере азота и хранился в темноте. Динитрил азоизомасляной кислоты очищался двукратной перекристаллизацией из абс. метанола и дальнейшей сушкой в вакууме.

Молекулярные веса полученных полимеров определялись вискозиметрически в бензоле и ацетоне.

Полученные результаты

ДЭАЭ уменьшает скорость полимеризации и вызывает небольшой индукционный период (рис. 1), причем с увеличением начальной концентрации амина увеличивается период индукции (τ). Установлена линейная связь между $1/\tau$ и $1/[A]_0$ (рис. 2). Скорость полимеризации находится в обратной зависимости от концентрации амина (рис. 3). Экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому соотношению

$$W \propto \frac{a}{b + c[A]_0}$$

Характер обрыва квадратичный, т. к. в присутствии амина (0,2 M) скорость полимеризации прямо пропорциональна $[DAK]_0^{1/2}$, где $[DAK]_0$ варьировалась в пределах 0,0125—0,5 M.

Эффективная энергия активации полимеризации в присутствии амина $E_A = 31,2 \pm 1,5$ ккал/моль отличается от энергии активации, и без него $E_0 = 24,5 \pm 1,4$ ккал/моль на 6,7 ккал/моль.

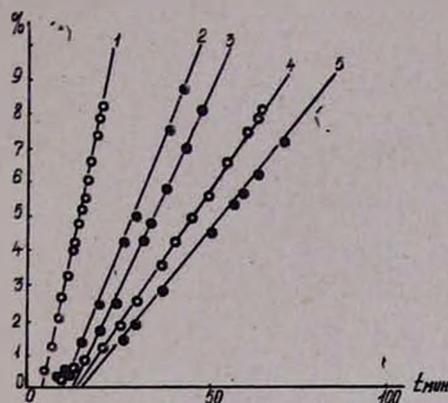


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости глубины превращения ВА от времени при 50°C , $[\text{ДАК}]_0 = 0,05 \text{ M}$ и различных концентрациях ДЭАЭ. 1 — $[\text{ДЭАЭ}]_0 = 0$; 2 — $0,1 \text{ M}$; 3 — $0,2 \text{ M}$; 4 — $0,3 \text{ M}$; 5 — $0,4 \text{ M}$.

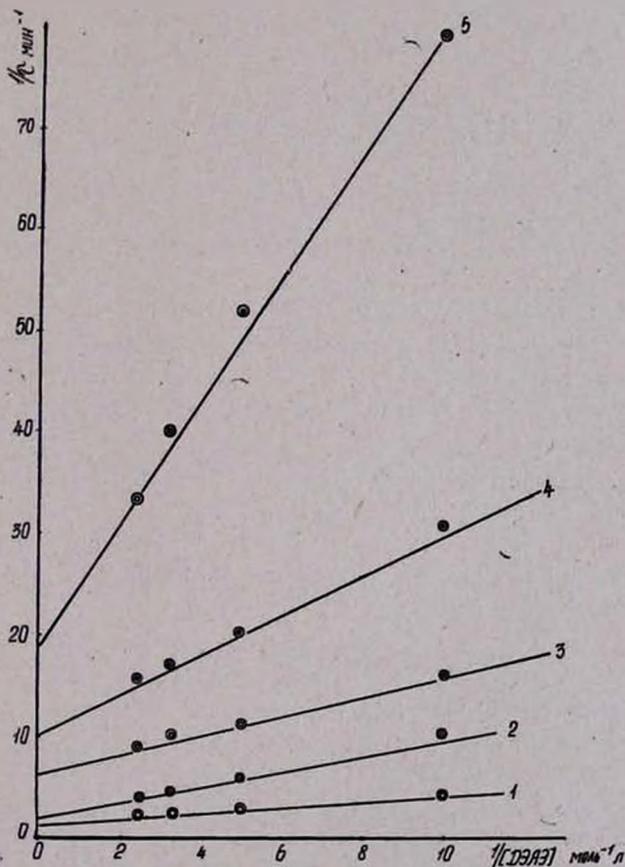


Рис. 2. Зависимость $1/\tau$ от $1/[\text{ДЭАЭ}]_0$ в интервале температур $40-60^{\circ}\text{C}$.

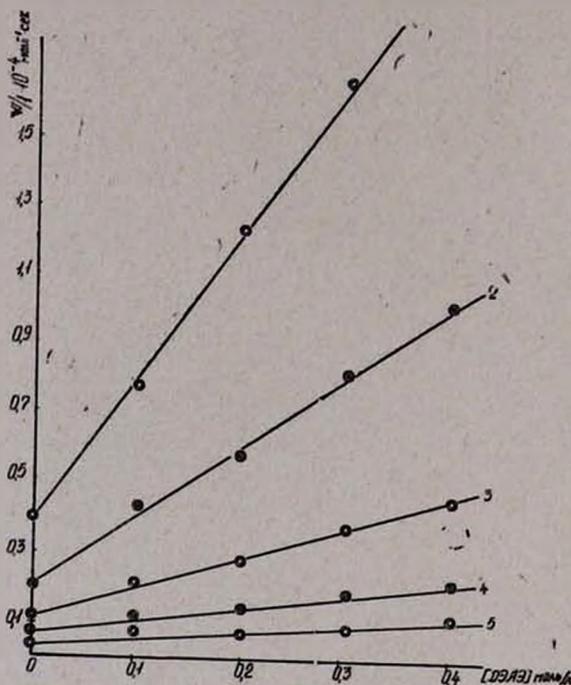


Рис. 3. Зависимость $1/W$ от $[DAA]_0$ в интервале температур 40–60°C, где W — скорость полимеризации. 1—для 40°C; 2—45°C; 3—50°C; 4—55°C; 5—60°C.

Этот факт выдвигает необходимость выяснения вопроса в каком элементарном акте участие амина повышает эффективную энергию активации. По данным работы [4], участие амина в акте распада инициатора исключается. Что же касается акта передачи цепи, то для выяснения возможности использования уравнения Майо в описываемой системе был поставлен ряд опытов с варьированием скорости реакции при постоянной концентрации амина 0,2М.

Молекулярные веса оказались вне зависимости от скорости полимеризации (табл.) так же, как это имеет место и в случае чистого ВА [6].

Таблица

$W \cdot 10^3$	1,69	1,23	0,78
$1/\bar{P} \cdot 10^4$	8,36	8,39	8,39

Графическая зависимость $1/\bar{P}$ от $[A]_0/[M]$, составленная по уравнению Майо, дает возможность рассчитать коэффициент (C_{DAA}) и константу передачи цепи (k_{DAA}) через молекулу ДЭАЭ, используя литературные данные по фотополимеризации ВА:

$$k_p = 0,92 \cdot 10^8 \exp(-4200/RT) \quad [7].$$

$$C_{\text{ДЭАЭ}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

и

$$k_{\text{ДЭАЭ}} = C_{\text{ДЭАЭ}} \cdot k_p = 1,38 \cdot 10^4 \exp(4200/RT) \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈՒԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ԱԶՈՒԶՈՎԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Ա. Կ. ԱՎԱԿԻԱՆ և **Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿԻԱՆ**

Ուսումնասիրված է դիէթիլամինաէթանոլի ազդեցությունը ազոիզոկարա-
դաթթվի դինիտրիլով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկայի
վրա: Պարզվել է, որ ռեակցիայի արագությունը հակադարձ համեմատական
է ամինի կոնցենտրացիային, իսկ պոլիմերացման ակտիվացման էներգիան
ամինի ներկայությամբ 6,7 կկալ/մոլ-ով ավելի է քան ամինի բացակայու-
թյամբ:

Պարզվել է նաև, որ 1/ε (ε-ն պոլիմերացման ինդուկցիոն ժամանակա-
միջոցն է) գծային կախվածություն մեջ է գտնվում 1/[A]₀-ից: Օգտվելով
ֆոտոքիմիական մեթոդով որոշված շղթայի աճի հաստատունի արժեքից, ո-
րոշված է ամինի մոլեկուլի միջոցով շղթայի փոխանցման հաստատունը, որն
արտահայտվում է

$$k = 1,38 \cdot 10^4 \exp(-4200/RT) \text{ 1/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

հավասարումով:

THE ACTION OF DIETHYLAMINOETHANOL ON THE KINETICS
OF BULK POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE INITIATED
BY ASO-bis-ISOBUTYRONITRILE

N. M. BEYLERIAN, A. K. AVAKIAN and **H. H. CHALTYKIAN**

The action of diethylaminoethanol on the kinetics of bulk polymeri-
zation of vinyl acetate has been studied. It is established that in the
presence of amine the over-all energy of activation of vinyl acetate poly-
merization is more than in its absence by 6,2 kcal/mole. It has been
found that the inhibition period is dependent upon the initial concentration
of diethylaminoethanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 275 (1968).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 22, 384 (1968).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
4. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕрГУ, № 3, 72 (1970).
5. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. Наука, М., 1966.
6. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕрГУ. № 2, 25 (1970).
7. G. Henrici-Ollivé, S. Ollivé, Makromol. Chem., 68, 219 (1963).

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ
 ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТОМ В БЕНЗОЛЕ
 ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ И ВЛИЯНИЯ
 ДОБАВОК НА ВЫХОД РАДИКАЛОВ ИЗ КЛЕТКИ

Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 X 1972

Изучена кинетика реакций окисления триэтиламина, диэтиламиноэтанола и этилдиэтиламина дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦГПК) в бензоле. При соотношении концентраций $(A) \gg (ДЦГПК)$ имеет место только одно свечение, а при $(ДЦГПК) > (A)$ наблюдается два последовательных свечения, указывающих на последовательное окисление продукта первичного окисления амина (A). Рассчитаны константы скорости реакций, энергии активации и определены порядки по реагирующим компонентам. Скорость реакций описывается бимолекулярным уравнением $I = \eta W = \eta K(ДЦГПК)(A)$. Образование и гибель радикальных пар происходит исключительно в клетке растворителя. Добавки стабильного иминокислого радикала (R^{\cdot}), винилацетата, стирола и продувка кислорода не меняют кинетики реакций и спектральный состав свечения. Добавки метанола приводят к образованию комплексов типа $[A...НОСН_3]$. Определена константа комплексобразования триэтиламина с метанолом, равная $K_x = 0,61$ л/моль.

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

В работе [1] описана реакция ДЦГПК с диметиланилином, в которой утверждается ее радикальный характер и изучена ее кинетика хемилюминесцентным (ХЛ) методом. Так как нами ранее была изучена кинетика реакций перекиси бензоила с диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ), триэтиламином (ТЭА) и этилдиэтиламином (ЭДЭА) в бензоле, то было интересно проследить поведение тех же аминов в реакциях с ДЦГПК. При реакциях перекиси бензоила с этими аминами был установлен количественный критерий для выхода перекисных радикалов из клетки. Следовательно, выбор ДЦГПК преследовал цель более подробного изучения эффекта клетки, т. е. менялись такие параметры как размер перекисного радикала (сравниваются $C_6H_5COO^{\cdot}$ и $C_6H_{11}O^{\cdot}$), влияющего на скорость диффузии из клетки и его активность (эстафетный выход). Кроме того, в работе [2] утверждается, что распад ДЦГПК в бензоле происходит в «клетке» растворителя, а в изопропиловом спирте наблюдается выход радикалов из клетки, что установлено анализом продуктов реакции. Поэтому мы изучали также влияние добавок метанола, винилацетата (ВА) и стирола (Ст) на эффект клетки в реакциях ДЦГПК с вышеуказанными аминами в бензоле.

Изучение кинетических закономерностей показало, что при соотношении концентраций $(\text{ДЦГПК}) \gg (A)$ имеет место два последовательных свечения для всех трех аминов, что говорит о последовательном окислении продукта первичного окисления амина. Здесь наблюдается та же картина, что и в [3,4]—только одно свечение при избытке амина. Все описываемые далее опыты проводились при большом избытке аминов. При этом полулогарифмические анаморфозы $\lg I$ против времени представляются прямыми (рис. 1), что указывает на первый порядок по перекиси.

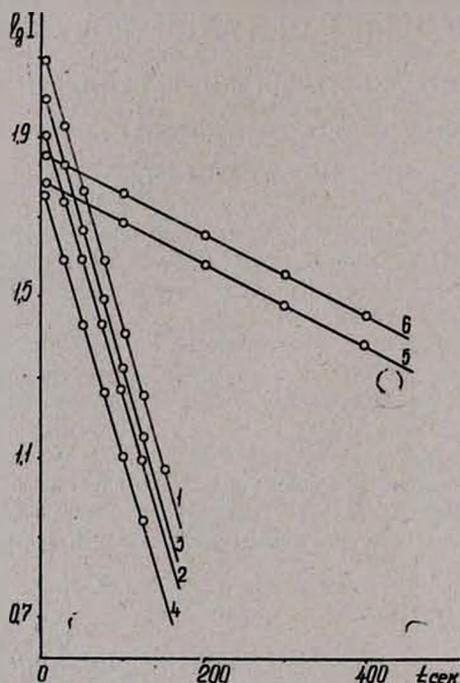


Рис. 1. 1 — (ЭДЭА)=0,32, (ДЦГПК)= $6 \cdot 10^{-4}$; 2 — (А)=0,29, (ДЦГПК)= $4 \cdot 10^{-4}$; 3 — (ТЭА)=0,084, (ДЦГПК)= $6,4 \cdot 10^{-4}$; 4 — (А)=0,084, (ДЦГПК)= $1,2 \cdot 10^{-4}$; 5 — (ДЭАЭ)=0,18, (ДЦГПК)= $9,6 \cdot 10^{-4}$; 6 — (А)=0,18 (ДЦГПК)= $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Т. е. для константы скорости реакций применимо уравнение $K = 2,3 \lg I_0/I_1(A)_0^2 t$. В координатах $\lg K' - \lg(A)$ экспериментальные данные укладываются на прямые (рис. 2), тангенс угла наклона которых показывает порядок по амину и равен 1. Следовательно, скорость реакций описывается уравнением второго порядка $I = \eta w = \eta K(\text{ДЦГПК})(A)$. Для всех трех аминов хорошо выполняется Аррениусовская зависимость (рис. 3). Рассчитанные энергии активации и другие кинетические параметры для указанных реакций приведены в таблице.

Наши исследования показали, что кислород, добавки мономеров (ВА и Ст) и свободного радикала $R \cdot$ (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-

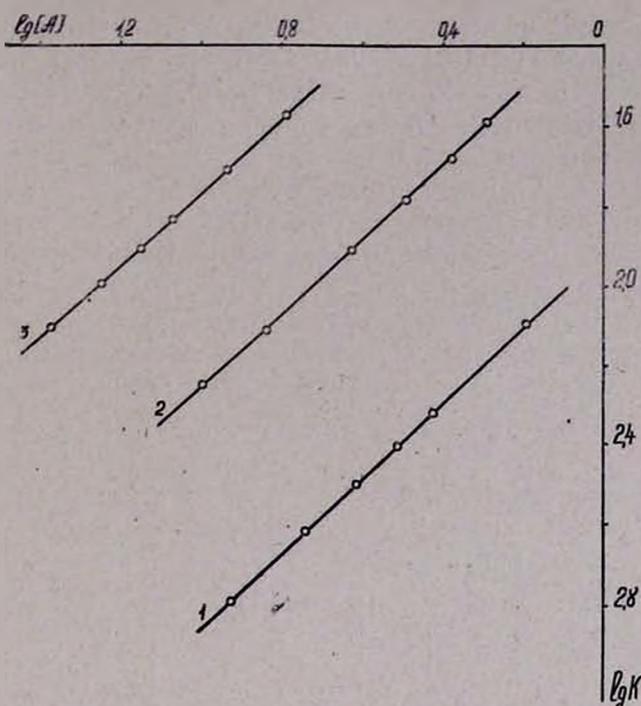


Рис. 2. Зависимость $\lg K'$ от $\lg(A)$ для: 1 — ДЭАЭ; 2 — ЭДЭА; 3 — ТЭА.

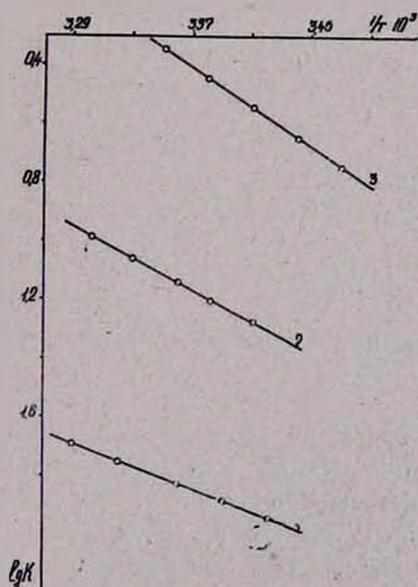


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакций для 1 — ДЭАЭ; 7 — ЭДЭолА; 3 — ТЭА.

1-оксил) не влияют на кинетику затухания ХЛ и интенсивность свечения. Эти факты говорят о наличии сильного клеточного эффекта, т. е. образующиеся при реакциях радикальные пары рекомбинируют исключительно в клетке растворителя. С целью изучения закономерностей клеточного эффекта были испробованы добавки метанола и больших количеств, ВА и Ст. Метанол увеличивает скорость реакций ЭДЭА и ДЭАЭ с ДЦГПК и уменьшает скорость реакции ТЭА с ДЦГПК. Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые, построенные в координатах для ТЭА $1/K_{эф} = a + b(C)$, а для ЭДЭА и ДЭАЭ — в координатах $K_{эф} = a + b(C)$ с участком за пределами при больших концентрациях метанола (рис. 4 а, б). Для всех трех аминов кислород, добавки R' и мономеров не меняют кинетику реакций, не изменяется и спектральный состав свечений.

Таблица

Амин	$K_{эф}$, л/моль·сек (при 25°)	$E_{экт}$, ккал/моль	Предэкспонент, л/моль·сек
ТЭА	0,4570	15,2±0,5	4,3·10 ¹⁰
ЭДЭА	0,0742	10,2±0,5	2,0·10 ⁶
ДЭАЭ	0,0153	9,2±0,5	7,8·10 ⁴

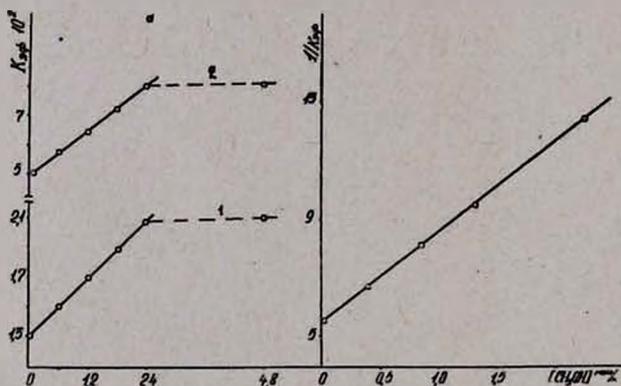
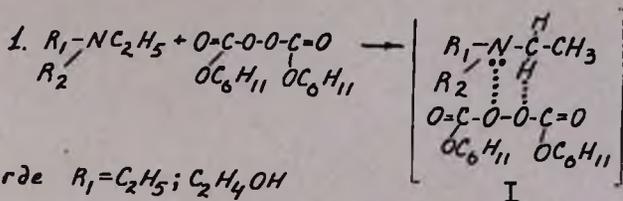


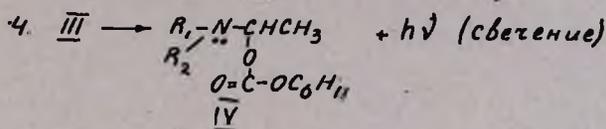
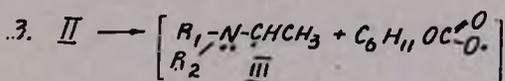
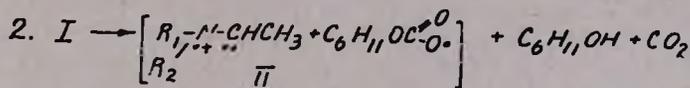
Рис. 4. Зависимость $K_{эф}$ и $1/K_{эф}$ от концентрации метанола для: а. 1 — ДЭАЭ; 2 — ЭДЭА; б — ТЭА.

В отличие от скоростей реакций перекиси бензоила с ДЭАЭ, ТЭА и ЭДЭА, в случае реакций ДЦГПК с этими же аминами, скорость увеличивается почти на порядок. Это говорит о большей активности ДЦГПК в реакциях с аминами. В литературе обсуждается механизм реакции ДЦГПК с диметиланилином [5]. Утверждается радикальный характер этой реакции. Мы думаем, что окисление ДЭАЭ, ЭДЭА и ТЭА ДЦГПК протекает по такому же механизму с образованием свободных радикалов, которые гибнут в клетке растворителя. Нижеследующая схема удовлетворительно описывает изложенные выше данные.

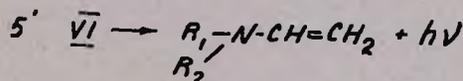
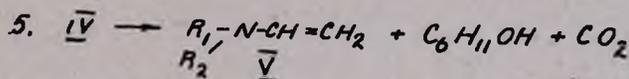
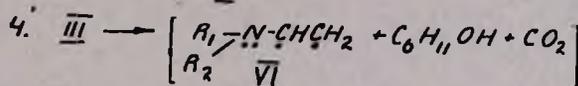


где $R_1 = C_2H_5; C_2H_4OH$

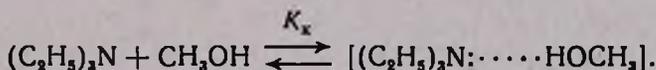
$R_2 = C_2H_5; C_2H_4OH$



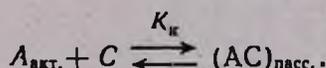
или

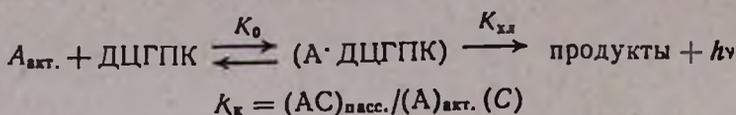


В присутствии метанола для ЭДЭА и ДЭАЭ выполняется эмпирическое уравнение $I = [(A)_0 (ДЦГПК) [K_{хл} + K'_{ф}(C)]] / [1 + K'_{ф}(C)] = K'_{ф}(A)_0 (ДЦГПК)$. При малых концентрациях метанола $K'_{ф} = K_{хл} + K'_{ф}(C)$, а при больших идет запредельвание (рис. 4а). Из прямолинейного участка рассчитаны $K'_{ф} = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$, откуда $K''_{ф} = 0,65 \cdot 10^{-3}$ для ДЭАЭ, и $K'_{ф} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{моль}^2/\text{сек}$ для ЭДЭА. Для ТЭА в присутствии метанола имеем:



В этом комплексе электронная пара азота амина связана, поэтому он пассивен по отношению к перекиси [6]. Реакция с перекисью в присутствии метанола будет протекать по следующей схеме:





и

$$(A)_{\text{акт.}} = (AC)_{\text{пасс.}} / K_{\text{к}} (C) = [(A)_0 - (A)_{\text{акт.}}] / K_{\text{к}} (C) = (A)_0 / [1 + K_{\text{к}} (C)]$$

$$I = K_{\text{хл}} (A)_{\text{акт.}} (\text{ДЦГПК}) = K_{\text{хл}} (A)_0 (\text{ДЦГПК}) / [1 + K_{\text{к}} (C)] =$$

$$= K_{\text{сф}} (A)_0 (\text{ДЦГП}),$$

откуда $1/K_{\text{сф}} = 1/K_{\text{хл}} + K_{\text{к}} (C) / K_{\text{хл}}$.

Из тангенса угла наклона прямой $1/K_{\text{сф}} \sim (C)$ определено значение $K_{\text{к}} = 0,61$ л/моль. Полученное значение очень близко к рассчитанному в реакции ТЭА + СН₃ОН + перекись бензоила ($K_{\text{к}} = 0,7$ л/моль). Среднее значение $K_{\text{к}} = (0,655 \pm 0,045)$ л/моль и ошибка в определении $K_{\text{к}}$ по двум реакциям составляет 6,8%.

В предыдущей работе по окислению указанных аминов перекисью бензоила было показано, что если константа скорости реакции амина с перекисью порядка 10^{-3} л/моль·сек., то в присутствии добавок метанола, ВА и Ст наблюдается выход радикалов из клетки, если же она порядка 10^{-2} л/моль·сек., то выхода радикалов из клетки нет. В случае реакций ДЦГПК с теми же аминами ни одна из констант скоростей не равна 10^{-3} (табл.). Следует ожидать, что в присутствии добавок метанола, ВА и Ст выхода радикалов из клетки не будет, что действительно нами доказано (не изменяется спектральный состав свечений, добавки Ст, ВА, R' и кислород не влияют на кинетику реакций, а метанол только увеличивает или уменьшает скорость реакций).

ՔԵՄԻԱՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱՅԻ ՄԵԹՈՂՈՎ ԲԵՆԶՈՒԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ
ՄԻ ՔԱՆՔԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԴԻՑԻԿԼՈՉԵՔՍԻԼԳԵՐՕՔՍԻԿԵՐՈՒՄԱՐՈՆԱՏՈՎ
(ԴՑԶՊԿ) ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ԱՅԴ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ
ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԲՋԻՋԻՑ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ԵԼՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Չ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ԴՑԶՊ-ով տրիէթիլամինի, դիէթիլամինաէթանոլի և էթիլդիէթանոլամինի օքսիդացման ռեակցիաները բենզոլում: Երբ [ԱՄԻՆ] ≫ ≫ [ԴՑԶՊԿ] տեղի է ունենում մեկ ճառագայթում, իսկ [ԴՑԶՊԿ] ≫ [ԱՄԻՆ] պայմանի դեպքում նկատվում են երկու հաջորդական ճառագայթումներ, որը խոսում է ամինի առաջնային օքսիդացման վերջանյութի հաջորդաբար օքսիդացման մասին: Հաշված են ռեակցիաների արագության հաստատունները, ակտիվացման էներգիաները և որոշված են կարգերը ըստ ռեզոնանսների: Ռեակցիաների արագությունը նկարագրվում է երկրորդ կարգի հավասարումով $I = W\eta = \eta K [Ամին] [ԴՑՊԶԿ]$: Ռադիկալային զույգի ծնունդը և մահը լիովին ընթանում է լուծիչի բջիջում: Կայուն ռադիկալ, ՎԱ ու ստի-

րող ավելացնելը և թթվածին ներփչելը ռեակցիաների կինետիկան և սպեկտրալ մարդը չեն փոփոխում: Մեթանոլի ներկայությամբ ռեակցիաներն ընթանում են [Ամին...HOCH₃] կոմպլեքսի առաջացմամբ:

THE STUDY OF THE OXYDATION OF SOME AMINES BY
DICYCLOHEXYLPEROXIDECARBONATE (DCHPC) IN BENZENE
SOLUTIONS BY CHEMILUMINESCENCE METHOD IN THE
PRESENCE OF DIFFERENT ADDITIVES

R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

The rate constants and the activation energies of the oxydation of triethylamine, diethylaminoethanol and ethyldiethanolamine with DCHPC have been determined. According to the authors radicals are initiated and recombined in the cage, and complex formation occurs between the amine and methanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 773 (1966).
2. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, ЖОХ, 30, 2387 (1960).
3. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, № 3, 161 (1972).
4. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
5. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Л. Н. Михотова, Д. М. Яновский, ЖОрХ, 1, 79 (1965).
6. Н. М. Бейлерян, Автореф. дисс., Ереван, 1962.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

РАСТВОРИМОСТЬ ВО ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ

Na^+ , K^+/SiO_3 , $\text{PO}_4''' - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. А. САЯМЯН, А. П. ГЮНАШЯН
 и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 1972

Изучена растворимость во взаимной четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 20° .

Установлено, что в системе происходит выделение следующих твердых фаз: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, образованных между $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выделена область совместной кристаллизации.

Проведены кристаллооптическое и термографическое исследования выделенных осадков.

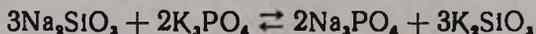
Изучение указанной системы явилось следствием исследованных нами ранее трехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [1, 2].

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 5.

Известно, что из щелочно-кремнеземистых растворов, получающихся при комплексной переработке нефелиновых сиенитов, получается ряд ценных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, в частности, в текстильной, а также в быту, в медицине и т. д. [3—5]. Причем, к ним, в качестве активных добавок, прибавляют фосфаты, полифосфаты и т. д.

С этой точки зрения для выяснения поведения отдельных составляющих раствора и возможного взаимодействия их между собою нами проведено исследование четверной системы

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ по обменной реакции



методом невариантных точек, полученных при исследовании соответствующих тройных систем: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Для опытов готовился насыщенный раствор, соответствующий переходной точке тройной системы (на стороне квадрата), и добавлялась

третья соль взаимной пары. В другом случае были приготовлены насыщенные растворы трех соединений из четырех возможных, причем отношение двух из них принималось за постоянную, и к ним была прибавлена третья соль взаимной пары. Например, взято: $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4 = 9:1 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ до 100. В результате получены тройные точки и определены поля кристаллизации исходных компонентов, а также вновь образованных твердых фаз.

Таблица

№ осадка	Состав твердых фаз	Состав фильтратов, ион %			
		Na^+	K^+	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
1	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	100,0	—	75,45	24,55
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	100,0	—	89,57	10,43
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	74,25	25,75	93,56	6,44
4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2$	62,28	37,72	73,30	27,70
5	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$	36,46	63,54	22,38	77,62
6	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1 + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,00	85,00	40,20	59,20
7	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$	41,40	58,60	—	100,0
8	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$	13,08	86,92	—	100,0
9	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	93,80	6,05	95,02	4,82
10	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	89,42	10,50	95,42	4,58
11	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	37,88	62,12	31,08	68,90
12	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,55	93,45	55,00	45,00

Полученные аналитические данные и пересчет на солевой состав и состав в ионных процентах сведены в таблицу. На их основе построена диаграмма по методу Йенеке (рис. 1).

Таким образом удалось установить поля кристаллизации следующих соединений: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV), $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (VI), а также твердых растворов, образованных между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (III) — T_1 , и поле совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (V) — T_2 .

Поля кристаллизации ограничены моновариантными линиями совместной кристаллизации: поле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I) — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и T_2 (от т. 2 до т. 10); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II) — ветвью $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и T_2 (от 1 до 31); далее от т. 31 до т. 24 — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; от 24 до 22 — ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и T_1 .

Поле твердых растворов (T_1) ограничено, с одной стороны, ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$ (от 24 до 22), с другой, $\text{T}_1 + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (от 21 до 19) и $\text{T}_1 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (от 24 до 19). Поле $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV) — ветвями совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (от 31 до 24), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и K_2SiO_3 (от 10 до 19), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$ (от 24 до 19) и, наконец, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot$

$\cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_2$ (от 10 до 31). Поле совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (V) + T_2 ограничено линией совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + T_2$ (от 2 до 10), $T_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (от 10 до 31) и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_2$ (от 31 до 1).

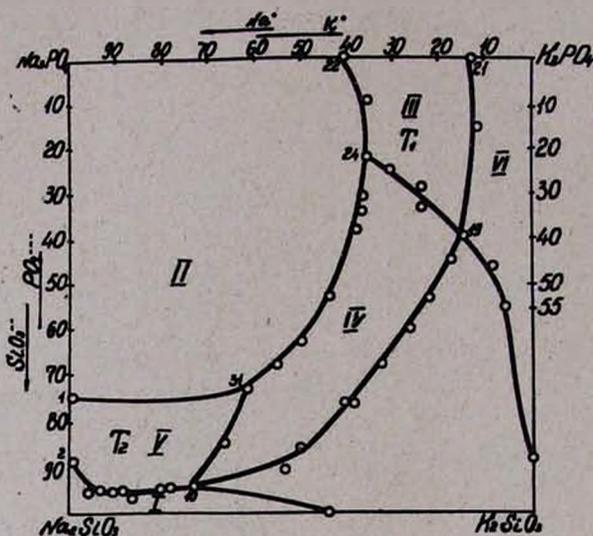


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — K_2SiO_3 — K_2PO_4 — H_2O при 20°C .

Поле кристаллизации $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ограничено ветвью совместной кристаллизации $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + T_1$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и K_2SiO_3 (от 19 до 38).

K_2SiO_3 в системе не удается осадить, поэтому не наблюдалось ограниченного поля, соответствующего этому соединению.

Таким образом, диаграмма растворимости четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_3PO_4 — K_3PO_4 — H_2O имеет шесть полей кристаллизации, ограниченных восемью линиями одновременной кристаллизации двух соединений, по четыре эвтонические точки совместной кристаллизации трех и двух соединений.

Ниже приведены следующие составы эвтонических точек совместной кристаллизации: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_2$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_1$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + T_1 + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_1$; $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + T_1$.

Твердые фазы из всех областей кристаллизации были подвергнуты кристаллооптическому и термографическому исследованиям, которые показали, что оптические характеристики кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ согласуются с литературными данными и равны соответственно: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,460$, $N_p = 1,45$, ромбические кристаллы, т. пл. 38° ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,445$, $N_p = 1,422$, кристаллы удлиненно призматические, гексагональная сингония, т. пл. 70 — 75° ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $N_g = 1,463$, $N_p = 1,450$, призматиче-

ские кристаллы с пирамидальным концом, наложены друг на друга, волокнистого моноклинического строения, т. пл. 86° , твердый раствор, образованный между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $N_g = 1,38$, $N_p = 1,34$.

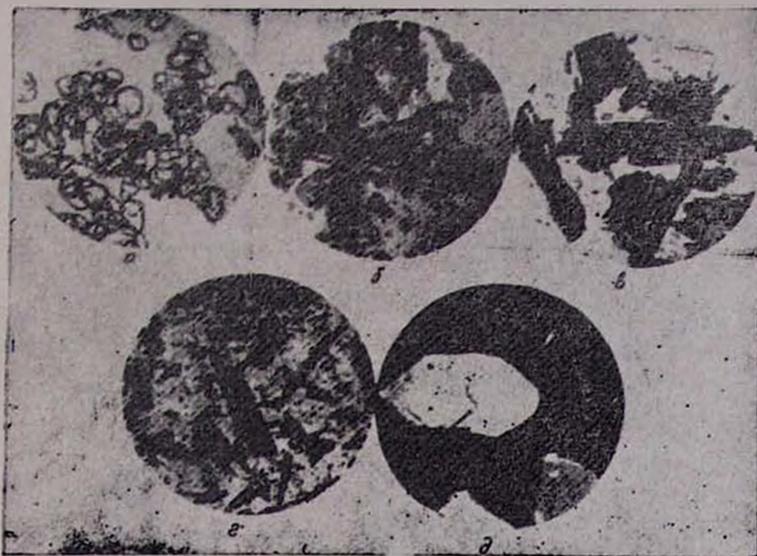


Рис. 2. Микрофотограмма осадков из области а и б совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; в совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + T_1$ (эвтоническая точка); г— $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; д— $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 2 даны микрофотограммы осадков 9, 10, 5, 11, 12 (табл.). Составы твердых фаз устанавливались химическим анализом центрифугированных осадков и подтверждались кристаллооптически. Как видим, на микрофотограммах отчетливо наблюдаются кристаллы, свойственные указанным областям кристаллизации.

Сняты кривые нагревания твердых фаз, подтверждающие данные химического анализа и кристаллооптики.

На рис. 3 приведены термограммы $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, предварительно высушенных при температуре до 120° , а также твердого раствора, образованного между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Индивидуальность выделенных соединений подтверждается термограммами.

Следует отметить, что наибольшую часть квадрата Иенеке занимает поле кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, составляя 43,22% общей площади. Поле гидрометасиликата натрия составляет 3,4%, что указывает на его большую растворимость. Твердые фазы, выделенные в системе, соответственно занимают: поле твердых растворов III—6,8%, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ IV—14,4%, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ V—5,08% и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —7,62% всей площади диаграммы.

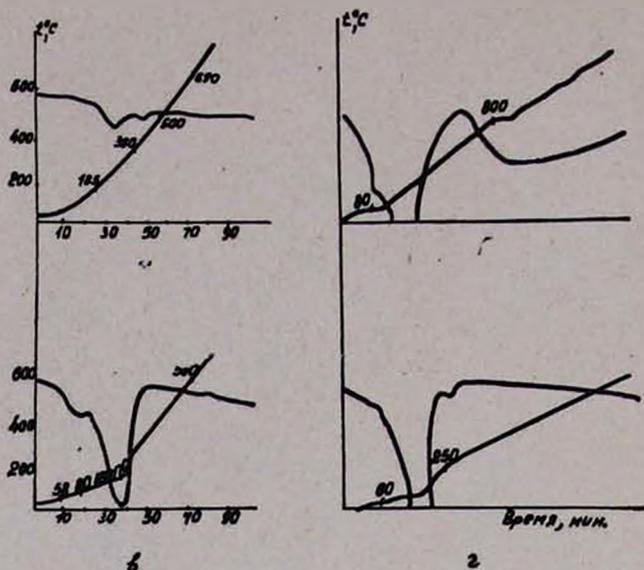


Рис. 3. Термограмма: а — $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$; б — $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$;
в — $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + K_3PO_4 \cdot 7H_2O$; г — $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

20°C-ՈՒՄ Na^+ , K^+/SiO_3^2- , $PO_4^{3-}-H_2O$ ՓՈՒԵԱԴԱՐՁ ՍԻՍՏԵՄԻ
ԼՈՒՄԵՆԼԻՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ,
Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծելիությունը $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Na_3PO_4-K_3PO_4-H_2O$ քառակոմպոնենտ փոխադարձ սիստեմում 20°C-ում:
Հաստատված է, որ սիստեմում առաջանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$, պինդ լուծույթներ՝ $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ և $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ -ի միջև և վերջապես, անջատվել է համատեղ բյուրեղացման մարզ՝ $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ և $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ -ի միջև:
Կատարված են անջատված նստվածքների բյուրեղաօպտիկական և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրություններ:

SOLUBILITY DIAGRAM OF THE Na^+ , $K^+/SiO_3^2--PO_4^{3-}-H_2O$
QUATERNARY SYSTEM AT 20°C

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN, E. A. SAYAMIAN, A. P. GYUNASHIAN
and E. B. HOVHANISSIAN

The solubility diagram of the system $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Na_3PO_4-K_3PO_4-H_2O$ has been studied at 20°C. It is found that $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ solid phases and $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ solid solutions are separated. Crystalloptical and thermographical studies of the products have been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, № 2, 95 (1959).
2. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, Ав. св. 1116283/23—5, 1968.
4. Ф. Н. Неволин, В. Г. Барыльник, Т. Г. Тилисова, А. Н. Семенова, Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, № 7, 79 (1967).
5. E. King, J. Blochem., 67, 990 (1933).

ИК СПЕКТРЫ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ
ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛК. А. КОСТАНЯН, А. Д. АКОПЯН, А. М. ШЕВЯКОВ, Ю. П. ТАРЛАКОВ
и С. А. БАБАЯН

Поступило 31 VII 1972

Изучены ИК спектры закристаллизованных и незакристаллизованных германатных стекол системы $20\text{Na}_2\text{OxRO} (80-x)\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$). Сделано предположение, что в структуре натрий-германатных стекол двухвалентные ионы частично влияют на соотношение $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$. Обнаружены основные выделяющиеся фазы при кристаллизации.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Инфракрасные спектры дают возможность судить о координационном состоянии германия не только в кристаллических соединениях, но и в стеклах [1—5]. При этом повышение координационного числа германия связывается со смещением основной полосы поглощения в сторону меньших частот.

Представляло интерес исследовать роль двухвалентных ионов в структуре бинарного натрий-германатного стекла.

Ранее [6] была изучена роль двух представителей двухвалентных ионов (с меньшим и большим ионным радиусом) Ве и Ва в натрий-германатном стекле. Основываясь на данных ИКС этих стекол, высказано предположение, что ион бериллия, образуя тетраэдры $[\text{BeO}_4]$, входит в германий-кислородную структурную решетку, а ион бария выполняет роль модификатора.

Целью настоящей работы является изучение роли промежуточных между Ве и Ва ионов Mg, Ca и Sr в структуре натрий-германатного стекла методом ИКС и рентгенофазового анализа. Объектом исследования явились стекла системы $20\text{Na}_2\text{OxRO} (80-x)\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$). Стекла варились из химически чистых материалов в электропечи с силитовыми нагревателями при $1000-1200^\circ$, в зависимости от состава. Составы изученных стекол приведены в табл. 1. ИК спектры стеклообразных и закристаллизованных стекол снимались на автоматическом спектрометре UR-20 в области $1600-400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовились запрессовкой стекол в бромистом калии с использованием вакуумной пресс-формы с подогревом до 80° . Закристаллизованные образцы подвергались рентгенофазовому исследованию на рентгеновской установке УРС-50 ИМ на медном излучении с никелевым фильтром. Съемка велась со скоростью 2° в мин. Для расшифровки рентгенограммы использовались данные, имеющиеся в справочной литературе.

Таблица 1

№ стекла	Составы стекол, мол. %		
1	20Na ₂ O,	80GeO ₂	
2	20Na ₂ O,	5MgO,	75GeO ₂
3	20Na ₂ O,	10MgO,	70GeO ₂
4	20Na ₂ O,	15MgO,	65GeO ₂
5	20Na ₂ O,	20MgO,	65GeO ₂
6	20Na ₂ O,	25MgO,	55GeO ₂
7	20Na ₂ O,	10CaO,	70GeO ₂
8	20Na ₂ O,	20CaO,	60GeO ₂
9	20Na ₂ O,	5SrO,	75GeO ₂
10	20Na ₂ O,	10SrO,	70GeO ₂
11	20Na ₂ O,	20SrO,	60GeO ₂

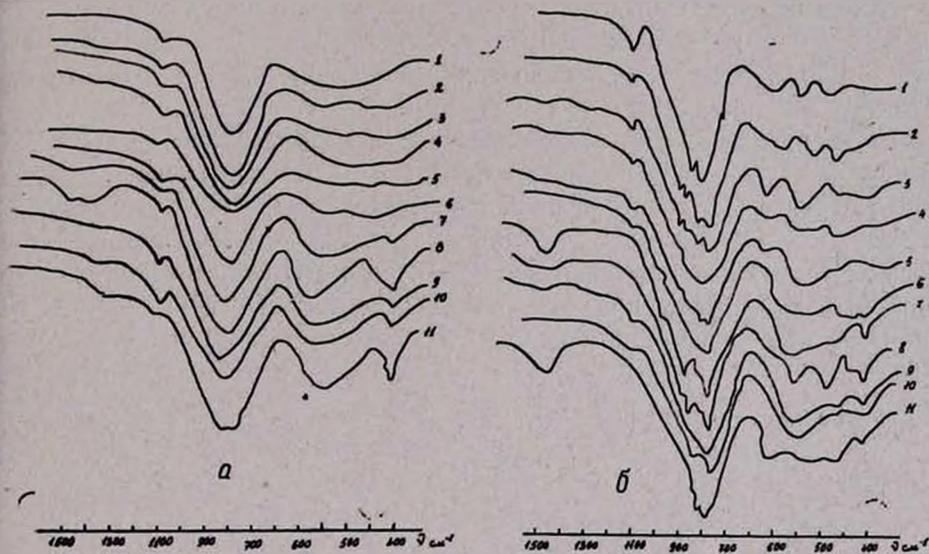


Рис. Инфракрасные спектры: а — незакристаллизованных, б — закристаллизованных стекол (см. табл. 1).

На рисунке приведены ИКС стеклообразных (а) и закристаллизованных (б) образцов, спектры последних существенно отличаются от спектров стекол — большая разрешенность полос в области $1000\text{--}700$ и $650\text{--}400\text{ см}^{-1}$ вследствие повышения симметрии структуры. Спектр поглощения исходного стекла с 20 мол. % Na₂O и 80 мол. % GeO₂ характеризуется двумя областями интенсивного поглощения: 800 и 550 см^{-1} . Введение окиси магния от 5 до 25 мол. % не вызывает смещения основной полосы поглощения, получает разрешение широкая полоса в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. а, кр. 2–6). Спектры закристаллизованных образцов с 5 и 10 мол. % MgO (рис. б, кр. 2,6) характерны появлением четкой

полосы поглощения у 875 см^{-1} , которая относится к гексагональной GeO_2 , но ее интенсивность с повышением концентрации MgO уменьшается и при 15 мол. % MgO исчезает. Это указывает на уменьшение содержания гексагональной GeO_2 в закристаллизованных стеклах [1]. При дальнейшем увеличении концентрации MgO появляется интенсивная полоса у 625 см^{-1} .

Рентгенофазовые исследования закристаллизованных образцов стекол показали, что в стеклах, содержащих до 15 мол. % MgO , основной кристаллической фазой являются $\text{Na}_4\text{Ge}_3\text{O}_{20}$ и GeO_2 (гекс.). С повышением концентрации MgO наблюдается линия метагерманата магния $[\text{MgGeO}_3]$, а при 20 мол. % MgO появляются отражения ортогерманата магния $[\text{Mg}_2\text{GeO}_4]$. В закристаллизованном стекле, содержащем 30 мол. % MgO , основная кристаллизующая фаза—ортосиликат магния. Отсюда становится понятным появление интенсивной полосы поглощения в ИК спектре у 625 см^{-1} . Возможно, это результат образования в стекле мостиков Ge—O—Mg .

Введение CaO и SrO до 10 мол. % приводит к смещению первой полосы поглощения в высокочастотную область на величину порядка 5—30 см^{-1} . Дальнейшее увеличение концентрации CaO и SrO свыше 10 мол. % возвращает ее к 800 см^{-1} .

Мирти и Кирби [4], изучая стекла в системе $\text{R}_2\text{O—GeO}_2$, пришли к заключению, что преобладающей причиной смещения основной полосы поглощения в ИК спектрах является переход германия из тетраэдрической в октаэдрическую координацию; очевидно, это обусловлено изменением соотношения группировок $[\text{GeO}_4]$ и $[\text{GeO}_6]$ в соответствующие моменты. Возможно, при введении окислов CaO и SrO в стекло 20 Na_2O , 80 GeO_2 происходит некоторое разложение $[\text{GeO}_6]$ и образование $[\text{GeO}_4]$.

Таблица 2
Сравнение параметров некоторых интенсивных линий рентгенограмм закристаллизованных стекол

Состав стекла, мол. %	θ	d/n	J
20 Na_2O , 5 SrO , 75 GeO_2	14,25	3,1228	100
	15,60	2,8585	75
	16,55	2,6976	75
20 Na_2O , 10 SrO , 70 GeO_2	14,18	3,1379	92
	15,52	2,8728	100
	16,60	2,6907	37
	19,10	2,3492	22
20 Na_2O , 10 CaO , 70 GeO_2	14,30	3,1122	94
	15,66	2,8478	100
	16,75	2,6673	37
	19,23	2,3339	85

Сопоставление параметров некоторых интенсивных линий рентгенограмм в образцах с 5 и 10 мол. % SrO и 10 мол. % CaO (табл. 2) пока-

зывает, что выделившиеся кристаллические фазы имеют одинаковую структуру. Незначительное перераспределение интенсивностей рентгеновских рефлексов, очевидно, обусловлено различным соотношением стеклообразующих компонентов. При рассмотрении спектров закристаллизованных образцов можно констатировать вышесказанное (рис. 6, кр. 7, 9, 10).

Введение 20 мол. % SrO в натрий-германатное стекло приводит к раздвоению основной полосы поглощения (рис. а, кр. 11). Более выраженное раздвоение основной полосы поглощения наблюдалось и у спектров бариевых стекол (6). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что ионы как стронция, так и бария, выполняя роль модификатора, способствуют образованию и накоплению в стеклах, в зависимости от их концентрации, областей обогащенных ионами натрия и стронция (или бария) и обедненных ими. Ионы модификаторы с большими радиусами (Sr^{+2} или Ba^{+2}), обладающие большей силой поля, чем ион натрия, притягивают к себе ионы кислорода, связанные с ионами натрия. Вместе с тем происходит и перемещение иона натрия. В результате этого получается, что введение этих ионов в натрий-германатное стекло приводит к образованию и накоплению в стеклах областей обогащенных модификаторами и GeO_2 .

В закристаллизованных стеклах с 5 и 10 мол. % SrO основной фазой являются $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$ и SrGe_2O_5 , а при кристаллизации стекла с содержанием 10 мол. % CaO — дигерманат кальция (CaGe_2O_5). Из стекол с содержанием 20 мол. % CaO выделяются CaGe_2O_5 и CaGeO_3 , а с 20 мол. % SrO — $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$ и SrGe_2O_5 .

Смещение основной полосы поглощения в спектрах закристаллизованных стекол с 10 мол. % CaO и 5 и 10 мол. % SrO относительно незакристаллизованных в область низких частот ($50-70 \text{ см}^{-1}$) можно объяснить выделением соединений, где часть ионов германия находится в октаэдрической координации.

Сравнение данных ИК спектров стекол системы $20\text{Na}_2\text{O}x\text{RO}$ ($80-x$) GeO_2 (где $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$) с данными ранее выполненной работы [6] позволяет предположить, что: а) ионы Ca^{+2} , Mg^{+2} и Sr^{+2} , как и ион Ba^{+2} [6] в структуре натрий-германатного стекла играют роль модификатора; б) введение окислов CaO и SrO до 10 мол. % в структуру натрий-германатного стекла повышает соотношения $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$; в) введение ионов с большими ионными радиусами Sr^{+2} и Ba^{+2} приводит к образованию и накоплению в стеклах областей, обогащенных ионами, модификаторами и GeO_2 .

Сопоставление результатов рентгенофазового анализа и ИК спектров позволяет утверждать, что в закристаллизованных стеклах основные кристаллизующие фазы представляют собой индивидуальные соединения, устойчивость которых зависит от их химического состава.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ
ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆԱԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՑԻՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Զ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ, ՑՈՒ. Պ. ՏԱՌԱԿՈՎ Լ Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ

Երկվալինեո իոնների դերը նատրիում-գերմանատային ապակիների կառուցվածքում պարզելու համար, ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման ըսպեկտրների և ռենտգենակառուցվածքային անալիզի միջոցով հետազոտված են $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$ ($80-x$) GeO (որտեղ $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$) համակարգի ապակիները:

Ենթադրվում է, որ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ երկվալինեո իոններն ապակուցանցի մեջ մոդիֆիկատորի դեր են կատարում և մասամբ ազդում են ապակու կառուցվածքում $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$ հարաբերակցության վրա:

Հայտնաբերված են ապակու բյուրեղացումով ստացված հիմնական ֆազաները:

IR SPECTROSCOPIC AND X-RAY ANALYSIS OF SOME
GERMANIUM GLASSES

K. A. KOSTANIAN, A. J. HAKOPIAN, A. M. SHEVIAKOV,
Yu. P. TARLAKOV and S. A. BABAYAN

The IR spectra of crystallized and noncrystallized germanium glasses of the system $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$ ($80-x$) GeO_2 (where $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$) have been studied. The main phases which crystallize are determined, and the role of the bivalent ions is studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Norbert, *Glastechn. Ber.*, 41, 6, 243 (1968).
2. A. Van Valkenburg, E. Eweir, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, 61 (1958).
3. В. В. Обухов-Денисов, *Оптика и спектроскопия*, 8, 505 (1960).
4. М. К. Mirty, E. M. Kirby, *Phys. Chem. Glass.*, 5, 144 (1964).
5. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Т. Галимов, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, *Ж. прикладной спектроскопии*, 13, 655 (1970).
6. А. Д. Акопян, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, К. А. Костанян, *Арм. хим. ж.*, 24, 956 (1971).

УДК 542.61.3/5+535.24+543.211/.215+546.49+667.622

ОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО-
ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ(II)
ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ
ТИАЗИНОВОГО РЯДА

В. М. ТАРАЯН и Н. С. КАРИМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XII 1972

Изучены возможности разделения и определения ртути (II) и золота (III) экстракционно-фотометрическим методом с применением основных красителей тиазинового ряда: тетраметилтioniна (метиленового голубого, МГ), триметилтioniна (азур—II, АЗ—II), нитропроизводного тетраметилтioniна (метиленового зеленого, МЗ).

Показано, что предварительная экстракция золота (III) в виде хлораурата МГ позволяет отделить золото от ртути (II) и провести дальнейшее определение последней в виде броммеркуриата МГ. Выяснены причины неприменимости АЗ-II и МЗ для указанной цели.

Найдены оптимальные условия и разработана методика избирательного экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути в присутствии сурьмы с применением вышеуказанных тиазиновых красителей.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 9.

Известно, что экстракционно-фотометрическое определение ртути (II) различными основными красителями неосуществимо в присутствии ионов золота (III), сурьмы (V) и таллия (III). Последнее подтверждается многочисленными литературными данными и достаточно убедительно показано Блюмом с сотрудниками в работе [1], посвященной изучению зависимости реакционной способности красителя кристаллического фиолетового по отношению к хлоридным комплексам упомянутых элементов.

В настоящей работе описаны возможности применения красителей тиазинового ряда для определения ртути в присутствии золота (III) и сурьмы (V).

Ранее было установлено, что катионы тиазиновых красителей взаимодействуют с хлораурат-анионом как в солянокислой, так и в серно-кислой среде с образованием соответствующих ионных ассоциатов, легко извлекаемых в органическую фазу [2,3]. В отличие от хлораурата, указанные ионные ассоциаты хлормеркуриат-аниона при низкой концентрации хлорид-иона не извлекаются различными органическими растворителями и их смесями [4]. Однако катионы указанных красителей (примерно при тех же концентрационных условиях) оказались реакционноспособными по отношению к броммеркуриат-аниону [5, 6].

Это различие в поведении тиазинных красителей было положено нами в основу экстракционного разделения ртути (II) и золота (III).

Экстракционное разделение и определение золота (III) и ртути (II). С целью выяснения возможностей разделения золота (III) и ртути (II) была детально изучена экстракция хлормеркуриата и хлораурата МГ в зависимости от кислотности водной фазы и концентрации хлорид-ионов.

Как видно из приведенных на рис. 1 данных, хлормеркуриат МГ практически не извлекается хлороформом в интервале концентраций хлорид-иона $1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$ М в конечном объеме водной фазы (кр. 1). Одновременно эти условия являются оптимальными для экстракции хлораурата МГ (кр. 2).

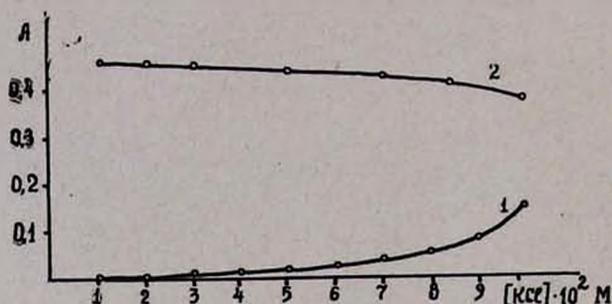


Рис. 1. Зависимость оптической плотности хлороформных экстрактов: 1 — хлормеркуриата МГ и 2 — хлораурата МГ от концентрации хлорид-ионов. $[Au^{3+}] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ М; $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; среда 2,0 н H_2SO_4 ; $V_{водн.} = V_{орг.} = 10$ мл; $b = 1$ см; $\lambda = 660$ н.м.

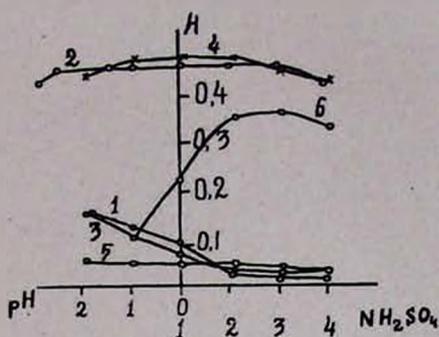
Разницу в поведении хлормеркуриат- и хлораурат-ионов следует объяснить не только различной устойчивостью соответствующих анионных комплексов, но и различной величиной ионных радиусов экстрагируемых соединений.

Зависимость экстрагируемости хлормеркуриата и хлораурата МГ от кислотности водной фазы приведена на рис. 2 (кр. 1 и 2). Из приведенных данных следует, что экстракционное разделение ртути (II) и золота (III) осуществимо из 2,0—3,0 н растворов серной кислоты, т. е. в области кислотности, где имеет место максимальное извлечение золота и практически не экстрагируется хлормеркуриат-ион.

После разделения фаз и отделения хлороформного экстракта хлораурата МГ в водной фазе определяли ртуть, извлекая ее в виде броммеркуриата МГ. При этом были избраны следующие оптимальные условия: а) экстракционное отделение золота (III) проводили хлороформом из 2 н по серной кислоте водной фазы, содержащей в $3 \cdot 10^{-2}$ М концентрации хлорид калия, $V_{водн.} = V_{орг.} = 10$ мл; б) после отделения органической фазы для последующего экстрагирования ртути (II) в водной фазе создавали $5 \cdot 10^{-3}$ М концентрацию бромид-ионов, а в ка-

честве экстрагента служила бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен (3:2). $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}} = 10 \text{ мл}$.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности хлороформных экстрактов хлорауратов и хлормеркуриатов тиазиновых красителей от кислотности водной фазы: 1, 3, 5 — хлормеркуриат МГ, АЗ-II и МЗ, соответственно; 2, 4, 6 — хлораурат МГ, АЗ-II и МЗ, соответственно. $[Au^{3+}] = 5,08 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $[Cl^-] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}} = 10 \text{ мл}$; $b = 1 \text{ см}$; $\lambda = 660 \text{ нм}$.



Содержание ртути (II) определяли по предварительно построенному калибровочному графику. Результаты определения ртути после отделения золота приведены в табл. I и свидетельствуют о том, что определение ртути в присутствии золота (III) можно проводить при различном соотношении этих элементов, применяя краситель тиазинового ряда — метиленовый голубой.

Таблица I

Результаты экстракционного разделения ртути (II) и золота (III).

Краситель МГ, $[Cl^-] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, среда — 2 н H_2SO_4 .

$V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}} = 10 \text{ мл}$

Добавлено, мкг		Найдено Hg^{2+} , мкг				Найдено Au^{3+} , мкг
Hg^{2+}	Au^{3+}					
20	1	20,2	19,6	20,2	20,4	—
20	3	20,0	20,4	20,2	20,4	—
20	5	20,4	20,0	20,4	20,2	5,1
10	1	10,0	9,8	9,8	—	—
10	2	10,0	10,0	10,0	9,5	—
10	3	9,4	10,0	10,0	9,8	2,9
10	5	10,1	10,2	10,0	10,0	—
10	20	10,0	10,0	9,8	10,0	20,5
10	10	10,0	9,8	10,0	10,0	10,0
5	10	5,1	5,2	5,0	4,8	10,2
5	20	5,1	5,1	5,1	5,0	20,2
3	10	3,1	3,0	3,0	3,0	10,0
3	20	3,2	3,0	3,0	—	—
1	10	0,9	1,1	0,9	—	10,2
1	20	1,2	1,0	0,9	1,1	20,4

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что хлороформный экстракт может быть использован для одновременного фотометрического определения золота (III).

Для предварительного отделения золота от ртути из сернокислой среды были испробованы и другие красители тиазинового ряда: АЗ-II и МЗ.

Зависимость экстрагируемости хлормеркуриатов АЗ-II и МЗ от концентрации хлорид-ионов выражается кривыми, аналогичными кр. 1 рис. 1, т. е. хлормеркуриаты АЗ-II и МЗ практически не экстрагируются из 2 н раствора серной кислоты при низкой концентрации хлорид-иона ($3 \cdot 10^{-2}$ М).

Влияние кислотности среды на экстрагируемость хлорауратов и хлормеркуриатов АЗ-II и МЗ изображено на рис. 2 (кр. 3—6). Область кислотности, где имеет место максимальное извлечение золота и практически не экстрагируется хлормеркуриат-ион для АЗ-II—2 н H_2SO_4 , а для метиленового зеленого 2—3 н H_2SO_4 .

Однако при попытке отделить хлораурат АЗ-II от хлормеркуриата АЗ-II выяснилось, что после отделения золота водная фаза не содержит исходного количества ртути, т. е. имеют место заметные ее потери. С целью установления причин этого явления был проведен анализ хлороформного экстракта хлораурата АЗ-II на содержание ртути (II). При этом было установлено, что 10—15% ртути (II) соэкстрагируется с хлорауратом АЗ-II, что и является препятствием для количественного разделения золота (III) и ртути (II).

В случае с красителем МЗ достигнуть экстракционного разделения золота (III) и ртути (II) из сернокислой среды также не удалось как вследствие соэкстракции ртути, так и по причине неполного извлечения золота в органическую фазу.

Экстракционное определение ртути (II) в присутствии сурьмы. По аналогии с системой Hg (II)—Au (III) была предпринята попытка разделения двухкомпонентной системы Hg (II)—Sb(V). Однако при оптимальной для экстракции сурьмы (V) концентрации хлорид-иона [7] одновременно с ней экстрагировалась и ртуть (II). Поэтому вместо экстракционного разделения были исследованы возможности гидролитического осаждения сурьмы (V) после предварительного восстановления ее до Sb (III). Последнее, согласно литературными данным, осуществимо в присутствии целлюлозы [8,9] в сернокислой среде.

Таким образом, определение ртути в присутствии сурьмы проводили следующим способом: после нагревания в течение 2—3 мин., при соответствующей кислотности [4—6] и охлаждении раствора объем доводили до 10 мл, создавали $5 \cdot 10^{-3}$ М концентрацию бромид-ионов, экстрагировали ртуть (II) в виде броммеркуриата соответствующего тиазинового красителя. Содержание ртути (II) определяли по калибровочным графикам (табл. 2).

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения ртути(II) тиазиновыми красителями в присутствии сурьмы

Добавлено Sb, мкг	100						2	4	10	20
	Hg, мкг							20		
МГ	2,1	3,9	—	10,0	—	19,6	20	20	20	20
	2,2	3,9	—	9,7	—	19,6	20	20	20	20
	2,0	3,9	—	9,8	—	19,4	20	20	20	20
	2,0	—	—	9,7	—	20,0	20	20	20	20
ε, %*	+3,8	-2,5	—	-1,8		-1,7	0	0	0	0
АЗ-П	1,8	—	9,1	—	18,0	—	18,8	—	19,4	18,0
	2,1	—	9,0	—	17,8	—	19,0	—	19,0	19,8
	1,8	—	8,5	—	17,8	—	18,8	—	20,4	20,0
	1,8	—	8,5	—	17,8	—	20,0	—	20,0	—
ε, %*	5	—	2,5	—	1	—	3	—	1,5	3,3
МЗ	2,1	—	—	10,0	—	19,6	20,4	—	19,2	19,6
	2,0	—	—	9,7	—	19,8	19,2	—	19,6	19,4
	2,0	—	—	9,8	—	20,0	19,6	—	20,0	19,4
	2,0	—	—	9,9	—	20,4	20,4	—	19,8	19,2
ε, %*	1,5	—	—	1,5	—	0,5	0,5	—	2,8	3

Найдено ртути (II)

* Относительная ошибка определения

К вышеописанному следует добавить, что комбинированием методов, примененных для отделения ртути от золота, а также ртути от сурьмы, разработать методику определения ртути в трехкомпонентной системе ртуть (II) — золото (III) — сурьма (V) не удалось.

ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ Hg (II) ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ն. Ս. ՔԱՐԻՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով Hg (II) և Au (III) զատելու և որոշելու հնարավորությունները, կիրառելով թիազինային շարքի հիմնային ներկանյութեր՝ մեթիլենային կապոյտը, ազուր-II-ը և մեթիլենային կանաչը:

Ցույց է տրված, որ Au(III)-ն մեթիլենային կապոլյտի քլորաուրատի վիճակում նախապես էքստրակտելը թույլ է տալիս Au(III)-ը զատել Hg(II)-ից և կատարել վերջինիս հետագա որոշումը մեթիլենային կապոլյտի բրոմմերկուրիատի ձևով:

Պարզված է նշված նպատակի համար ազուր II-ի և մեթիլենային կանաչի գործադրելի շիֆերու պատճառները:

Գտնված են անտիմոնի առկայությամբ Hg(II)-ի միկրոգրամային քանակների ընտրողական էքստրակցիոն ֆոտոմետրիկ որոշման օպտիմալ պայմանները և մշակված է որոշելու մեթոդիկան վերոհիշյալ թիազենային ներկայութեի կիրառմամբ:

ON THE EXTRACTIVE-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MERCURY(II) WITH METHYLENE BLUE, AZOUR II AND METHYLENE GREEN

V. M. TARAYAN and N. S. KARIMIAN

The possibility of the separation and determination of mercury(II) and gold(III) with extractive-photometric method has been studied by using methylene blue, azour(II) and methylene green. The optimal conditions are established and a method of selective determination of mercury in microgramme amounts in the presence of antimony (V) has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блум, И. Т. Соловьян, Г. Н. Шебалкова, Зав. лаб., 27, 950 (1961).
2. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, Арм. хим. ж., 21, 829 (1968).
3. П. П. Киш, Е. М. Задорожная, VIII совещание по химическому анализу и технологии благородных металлов, Изд. Наука, М., 1969, стр. 66.
4. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, Арм. хим. ж., 25, 581 (1972).
5. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН Арм. ССР, LI, № 2, 96 (1970).
6. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, Арм. хим. ж., 24, 121 (1971).
7. П. П. Киш, Ю. Г. Онищенко, ЖАХ, 23, № 11, 1951 (1968).
8. Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты», Изд. Наука, М., 1966, стр. 263.
9. Я. Долежал, П. Повондра, Э. Шульцек, Методы разложения горных пород и минералов, Мир, 1968, стр. 69.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.26+542.952.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КАРБИНОЛЫ
 В РЕАКЦИЯХ СИГМАТРОПНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

Ш.О. БАДАНЯН и Г. Р. МХИТАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 VI 1972

Функционально замещенные алкинилгалогениды общей формулы $RCH_2C(R')(OH)C \equiv CX$ вступают в реакции сигматропных перегруппировок, в частности, в реакцию Клайзеновской перегруппировки. Продуктами их взаимодействия с изомаляльным альдегидом в присутствии органических кислот являются либо алленовые, либо диеновые галогенальдегиды. Сделано предположение, что электроакцепторные заместители в пропаргильных системах способствуют протеканию названной реакции.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

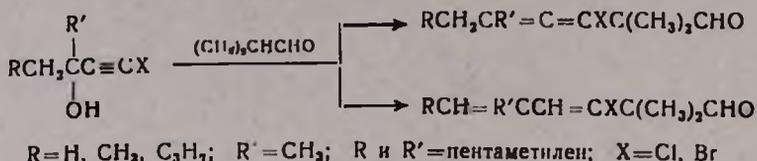
Внутримолекулярные, так называемые сигматропные, перегруппировки к настоящему времени хорошо изучены на примере винил- и арилаллильных эфиров [1,2]. Известно, что реакции этого типа, в частности перегруппировки Клайзена, возбуждаются термически или фотохимически; они стереоспецифичны и подчиняются правилу Вудворда-Гофмана [3].

За последние годы накопилось также много материала относительно клайзеновской перегруппировки арил- и винилпропаргильных эфиров. Было установлено, что в случае арилпропаргильных эфиров образуются производные хроменов [4], а во втором случае — карбонильные соединения, содержащие алленовую группировку [5]. Внутримолекулярные сигматропные перегруппировки ацетиленовых соединений, как правило, протекают при более высоких температурах, чем перегруппировки соответствующих аллильных производных.

В специальной литературе недостаточно освещен вопрос о влиянии структурных изменений на указанный тип интересных превращений. Очевидно, что для установления механизма реакции и области ее применения необходимо экспериментальное решение кинетических и стереохимических аспектов внутримолекулярных сигматропных перегруппировок непредельных эфиров пропаргильного типа. Однако имеющиеся данные далеко недостаточны для нахождения единой корреляции между электронными и стерическими эффектами заместителей, с одной стороны, и направлением реакции, с другой. С этой точки зрения представляло определенный интерес изучение клайзеновской перегруппировки на примерах функционально замещенных ацетиленовых спиртов.

Наши исследования показали, что нагревание смеси галогенацетиленовых спиртов с изомаляльным альдегидом в апротонных растворите-

лях в присутствии кислот приводит к образованию замещенных алленовых альдегидов с хорошими выходами:



ИК спектры полученных галогеналленовых альдегидов—интенсивные полосы поглощения в области 1952, 1961, 1700, 2700, 2720 см^{-1} , характеризующие соответственно алленовые и карбонильные (альдегидные) группировки, полностью подтверждают приписываемое им строение.

Предполагается, что реакция протекает с промежуточным образованием винилпропаргиловых эфиров, которые затем через циклическое переходное состояние превращаются в алленовые альдегиды. Частичным доказательством этого является необходимость более жестких условий: по сравнению с аналогичными реакциями винилаллиловых эфиров, обусловленная трудностью образования плоского переходного состояния алленового карбонильного соединения [1,6].

Интересно, что при повышении температуры продуктами реакции являются сопряженные диеновые альдегиды. Вероятно, образующиеся алленовые альдегиды через прототропную изомерацию в условиях реакции превращаются в диеновые аналоги, что подтверждено специальным опытом. В ИК спектрах галогендиеновых альдегидов обнаружены полосы поглощения, характерные для двойных связей и карбонильных групп: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1616—1625, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 919, 957, 3100, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1718, 2719 см^{-1} .

Отметим также, что все наши попытки выделить алленовые альдегиды с циклогексадиеновой группой не увенчались успехом вследствие их изомеризации, по всей вероятности, в термодинамически более стабильные диеновые альдегиды.

Сравнение полученных данных с реакцией клайзеновской перегруппировки винилпропаргиловых эфиров позволяет утверждать, что электроноакцепторные заместители (галоген) в α -положении тройной связи облегчают реакцию, в то время как при наличии электронодонорных заместителей (винильная группа) невозможно сохранить ее однозначность.

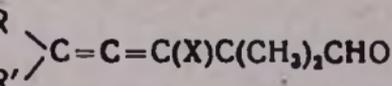
Экспериментальная часть

2,2,5-Триалкил-3-галюид-3,4-алкадиеналь-1. Смесь 0,1 моля диалкилгалогенэтинилкарбинола, 0,1 моля изомаляного альдегида, 0,01 г *p*-толуолсульфокислоты и 0,1 г гидрохинона в бензоле (25—65 мл) или толуоле (30—75 мл) нагревалась в колбе, снабженной насадкой Дина-Старка, при температуре кипения смеси. Конец реакции определялся окончанием выделения рассчитанного количества воды. Реакционная смесь нейтрализовалась ацетатом калия. После отгонки растворителя

Алленовые альдегиды общей формулы

R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	С
								найдено
CH ₃	CH ₃	Cl	76,4	63—64/3	1,4852	1,0016	C ₈ H ₁₃ ClO	20,54
CH ₃	CH ₃	Br	42,0	70—74/2	1,5050	1,2819	C ₈ H ₁₃ BrO	
CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	48,3	68—71/2	1,4790	0,9170	C ₁₀ H ₁₅ ClO	18,88
CH ₃	C ₂ H ₅	Br	34,7	80—83/3	1,4970	1,2070	C ₁₀ H ₁₅ BrO	
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Br	52,0	115—118/4	1,4919	1,1419	C ₁₃ H ₂₁ BrO	

Таблица



А н а л и з, %			2,4-Динитрофенлгидразоны			
Н			Молекулярная формула	N, %		т. пл., °C
вычис- лено	найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено	
20,57			$C_{15}H_{17}ClN_4O_4$	15,16	15,88	98—100
	38,53	36,86	$C_{13}H_{17}BrN_4O_4$	14,40	14,10	122—123
19,03			$C_{16}H_{19}ClN_4O_4$	15,97	15,27	86—88
	34,68	34,63	$C_{16}H_{19}BrN_4O_4$	14,26	13,65	135—136
	30,18	29,30	$C_{16}H_{23}BrN_4O_4$	13,09	12,36	98—99

остаток разгонялся в вакууме. Выходы и физико-химические константы синтезированных алленовых альдегидов приведены в таблице.

2,2,5-Триметил-3-бром-гексадиен-3,5-аль-1. Из 16,3 г (0,1 моля) диметилбромэтинилкарбинола, 7,2 г (0,1 моля) изомасляного альдегида в 5 мл толуола получено 15 г (69%) 2,2,5-триметил-3-бромгексадиен-3,5-аль-1, с т. кип. 76—77°/4 мм; n_D^{20} 1,5104; d_4^{20} 1,2843; MR_D 50,20, вычислено 50,60. Найдено %: Br 38,53. $C_9H_{13}BrO$. Вычислено %: Br 36,86. ИК спектры: ν_{C-C} 1625, ν_{-CH_2} 919, 969, 981, 3100, ν_{CHO} 1715, 2718 cm^{-1} .

2,2-Диметил-3-бром-4-(1-циклогексенил)-3-бутеналь-1. Аналогично из 20 г (0,1 моля) бромэтинилциклогексанола, 7,2 г (0,1 моля) изомасляного альдегида в 65 мл бензола получено 7 г (30%) продукта с т. кип. 123—127°/3 мм; n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 1,2858; MR_D 65,57, вычислено 62,25. Найдено %: Br 3,54. $C_{12}H_{17}BrO$. Вычислено %: Br 1,13. ИК спектры ν_{C-C} 1621, ν_{CHO} 1726, 2718 cm^{-1} .

Изомеризация 2,2-диметил-3-бром-5-этилноадиен-3,4-аль-1 в 2,2-диметил-3-бром-5-этилноадиен-3,5-аль-1. 6,3 г 2,2-диметил-3-бром-5-этилноадиен-3,4-аль-1 нагревалось в 5 мл толуола в присутствии 0,02 г *n*-толуолсульфокислоты и 0,1 г гидрохинона в течение 8 час. После нейтрализации реакционной смеси ацетатом калия и отгонки растворителя выделено 3 г (50,0%) 2,2-диметил-3-бром-5-этилноадиен-3,5-аль-1 с т. кип. 105—109°/2 мм; n_D^{20} 1,4939; d_4^{20} 1,1330; MR_D 70,10, вычислено 69,07. Найдено %: Br 30,75. $C_{13}H_{17}BrO$. Вычислено %: Br 29,32. ИК спектры: ν_{C-C} 1662, ν_{CHO} 1727, 2718 cm^{-1} ,

Изомеризация 2,2,5-триметил-3-бромгептадиен-3,4-аль-1 в 2,2,5-триметил-3-бромгептадиен-3,5-аль-1. Смесь 4 г 2,2,5-триметил-3-бромгептадиен-3,4-аль-1, 0,02 г *n*-толуолсульфокислоты и 0,2 г гидрохинона в 5 мл толуола нагревалась в течение 4 час. После обычной обработки выделено 3,5 г (87,5%) 2,2-диметил-5-этил-3-бромгексадиен-3,5-аль-1 с т. кип. 85—88°/3 мм; n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 1,2503, MR_D 55,97, вычислено 55,22. Найдено %: Br 32,65. $C_{10}H_{15}BrO$. Вычислено %: Br 34,63. ИК спектры: ν_{C-C} 1626, ν_{-CH_2} 919, 957, 3093, ν_{CHO} 1719, 2718 cm^{-1} .

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

VIII. ՀՈՒԿՑԻՈՆԱԿ ՅԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՏԻ ԿԱՐԲՈՆՈՒՆԵՐԸ ՄԻԳՄԱՏՐՈՎ ՎԵՐԱԿՄԱՐՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Շ. Հ. ՔԱԳԱՆՑԱՆ Լ. Գ. Ռ. ՄԵԻԹԱՐՅԱՆ

$RCH_2C(R')(OH)C\equiv CX$ ընդհանուր ֆորմուլայով ֆունկցիոնալ տետրակաված ալկինի հալոգենիդները մտնում են սիգմատրոպ վերախմբավորումների ռեակցիաների մեջ, մասնավորապես Կլայզենյան վերախմբավորման ռեակցիայի մեջ: Օրգանական թթուների ներկայությամբ իզոկարա-

դաթթվի ալդեհիդի հետ փոխազդման հետևանքով գոյանում են ալլենային և կամ դիանային հալոգենալդեհիդներ: Արված է ենթադրություն, որ պրոպարգիլային համակարգերում էլեկտրոնաակցեպտորային տեղակալիչների առկայությունը հեշտացնում է նշված ռեակցիայի ընթացքը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

VIII. FUNCTIONALLY SUBSTITUTED ACETYLENIC CARBINOLS IN SIGMATROPIC REARRANGEMENT REACTIONS

Sh. H. BADANIAN and G. R. MKHITARIAN

It has been shown, that functionally substituted alkynyl halides, $\text{RCH}_2\text{C}(\text{R}')(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CX}$ undergo sigmatropic rearrangements. Reaction products with *iso*-butyric aldehyde are allenic or dienic haloaldehydes. It has been suggested that electronegative groups promote the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Jafferson, F. Seheinmann, Quart. Rev., 22, 391 (1968).
2. H. J. Hansen, H. Schmid, Chemistry in Britain, 1969, 111.
3. P. Вудворд, P. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, М., Изд. Мир, 1971.
4. I. Iueul, I. Ide, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 10, 926 (1962); 11, 1042 (1963).
5. S. Iulla, M. Iulla, P. Griffin, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 3218; S. Saucy, R. Marbet, Helv. Chim. Acta, 50, 1158 (1967).
6. D. R. Taylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ
 α -ЗАМЕЩЕННОЙ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУППЫ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Р. А. АЙВАЗОВА, М. Г. ИНДЖИКЯН
 и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 I 1973

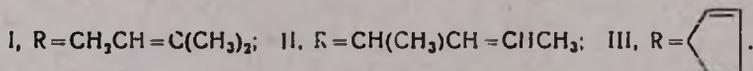
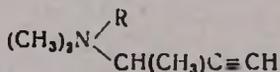
Осуществлена реакция перегруппировки-расщепления с участием α -замещенной алленовой системы в качестве α,β -непредельной группы. В результате реакции наряду с разветвленными α,β -ненасыщенными кетонами выделены продукты присоединения к ним диметиламина.

Библ. ссылок 2.

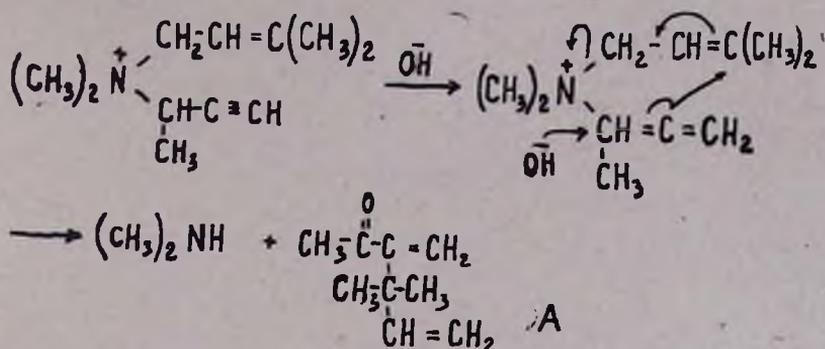
Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа алкин-2-ильную, под действием водной щелочи подвергаются сначала прототропной изомеризации, затем реакции перегруппировки-расщепления [1].

Было найдено, что внесение метильного заместителя в α -положение кротильной группы сильно повышает выход продуктов перегруппировки-расщепления [2].

Интересно было исследовать влияние на ход реакции α -алкильного заместителя в алкин-2-ильной группе. С этой целью изучено щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей I—III.

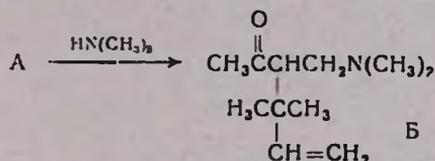


Взаимодействие соли I с водной щелочью привело к образованию диметиламина (34%), диметил-3-метилбутен-2-иламина (19%) и кетона А (26%), образовавшегося за счет прототропной изомеризации α -метилпропаргильной группы с последующим протеканием реакции перегруппировки-расщепления по схеме:



Парный диметил-3-метилбутен-2-иламину безазотистый продукт реакции нам не удалось выделить. Установлено только, что в процессе реакции не образуется и следов винилацетилена.

Из аминных продуктов расщепления соли I было выделено также высококипящее вещество Б (21%), соответствующее по данным элементного анализа и ИК спектра продукту присоединения молекулы диметил-амина к кетону А.



Сходная картина имела место и при расщеплении солей II и III. В обоих случаях были получены аналогичные продукты реакции. Для соли III строение высококипящего аминного продукта В было установлено щелочным расщеплением его йодметилата в полученный в том же опыте кетон Г. Специально поставленным опытом было показано, что кетон Г в условиях реакции гладко присоединяет диметиламин с образованием В.

Индивидуальность полученных в работе безазотистых продуктов установлена с помощью данных ГЖХ.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены взаимодействием эквивалентных количеств α-метилпропаргилбромида и соответствующего третичного амина в ацетонитриле. Выходы 70—80%.

Для I найдено %: N 6,56; $\overline{\text{Br}}$ 32,40. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}$. Вычислено %: N 5,69; $\overline{\text{Br}}$ 32,51. В ИК спектре найдена частота, характерная для монозамещенной ацетиленовой группировки (2115 cm^{-1}); отсутствуют поглощения, присущие алленовой группировке. Для II найдено %: N 5,99; $\overline{\text{Br}}$ 32,49. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}$. Вычислено %: N 5,69; $\overline{\text{Br}}$ 32,51. ИК спектр: 2115 cm^{-1} . Для III найдено %: N 6,02; $\overline{\text{Br}}$ 32,42. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BrN}$. Вычислено %: N 5,74; $\overline{\text{Br}}$ 32,86. ИК спектр: 2115 и 3070 cm^{-1} .

1. *Щелочное расщепление бромистого диметил(α -метилпропаргил)- γ , γ -диметилаллиламмония (I)*. Смесь 22,4 г (0,91 моля) соли I и двойного мольного количества 25%-ного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты, и с газометром. Расщепление происходило в основном при 95—100° и закончилось в течение 1 часа. Остаток в реакционной колбе был экстрагирован эфиром, эфирный экстракт прибавлен к содержимому приемника, эфирный слой высушен и перегнан. Получено 3,2 г (25,7%) 2-ацетил-3,3-диметилпентадиена-1,4 с т. кип. 78—80°/60 мм; d_4^{20} 0,8840; n_D^{20} 1,4572; MR_D 42,82, вычислено 42,89. Найдено %: С 77,63; Н 10,39. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу и двойную связь, сопряженную с карбонильной группой (1625, 1680, 3100 cm^{-1}); оно дает йодоформную реакцию и не дает реакции серебряного зеркала. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 114°.

В соединенных солянокислых растворах титрованием обнаружено 0,08 моля амина. Подщелочением и перегонкой получено 0,031 моля (34%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 2 г (19,4%) диметил-3-метилбутен-2-иламина с т. кип. 115—116°, n_D^{20} 1,4820, т. пл. пикрата 101°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено также 3,5 г (21,3%) 1-диметиламино-2-ацетил-3,3-диметилпентена-4 с т. кип. 70—78°/8 мм; d_4^{20} 0,8820; n_D^{20} 1,4670; MR_D 57,57, вычислено 56,48. Найдено %: С 72,10; Н 11,36; N 7,56. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,13; Н 11,47; N 7,65.

По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной (1640, 1700 и 3100 cm^{-1}). В продуктах реакции винилацетилен не обнаружен даже качественно.

2. *Щелочное расщепление бромистого диметил(α -метилпропаргил)- α -метилкротиламмония (II)*. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 18,9 г (0,074 моля) соли II получено 1,8 г (17,5%) 2-ацетил-3-метилгексадиена-1,4 с т. кип. 65°/12 мм; d_4^{20} 0,8695; n_D^{20} 1,4609; MR_D 43,64; вычислено 42,83. Найдено %: С 78,10; Н 10,23. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,25; Н 10,14.

По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, сопряженную с карбонильной группой, и незамещенную винильную группу (1625, 1680, 3100 cm^{-1}). Оно дает йодоформную реакцию и не дает реакции серебряного зеркала. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 93°.

В соединенных солянокислых растворах титрованием обнаружено 0,07 моля амина. Подщелочением выделено 0,016 моля (21,3%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 1,4 г (17%) диметил- α -метилкротиламина с т. кип. 47°/92 мм и т. пл. пикрата 138°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено также 2,5 г (18,5%) 1-диметиламино-2-ацето-3-метилгексена-4 с т. кип. 79—80°/4 мм; d_4^{20} 0,8890; n_D^{20} 1,4550; MR_D 55,55,

вычислено 57,11. Найдено %: С 72,07; Н 10,69; N 7,27; М титровнаие по амину 196, по карбонильной группе 199. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,13; Н 11,47; N 7,65; М = 183: По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, не сопряженную с карбонильной группой ($1640, 1710\text{ см}^{-1}$). Остаток в перегонной колбе (0,8 г) осмолился.

В продуктах реакции винилацетилен не обнаружен даже качественно.

3. *Щелочное расщепление бромистого диметил(α -метилпропаргил)-циклопентен-2-иламмония (III)*. Опыт проводился аналогично предыдущим. Из 20,5 г (0,084 моля) соли III получено 1,5 г (13%) 2(циклопентен-2-ил)бутен-1-она-3 с т. кип. $75^\circ/15\text{ мм}$; d_4^{20} 0,9578; n_D^{20} 1,4852; MR_D 40,70, вычислено 40,64. Найдено %: С 78,82; Н 8,70.

По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, сопряженную с карбонильной группой, незамещенную винильную группу и С-Н в циклопентениле ($1620, 1675, 3050$ и 3100 см^{-1}). Оно дает йодоформную реакцию и не дает реакции серебряного зеркала. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 151°

В соединенных солянокислых растворах титрованием обнаружено 0,068 моля амина. Подщелочением выделено 0,022 моля (26,6%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 2,2 г (24%) диметилциклопентен-2-иламина с т. кип. $57^\circ/60\text{ мм}$ и т. пл. пикрата 182° . Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено также 3,6 г (23,9%) 1-диметиламино-2-циклопентен-2-ил-бутанона-3 с т. кип. $109-110^\circ/10\text{ мм}$; d_4^{20} 0,9459; n_D^{20} 1,4740; MR_D 53,77 вычислено 54,28. Найдено %: С 73,81; Н 10,70; N 7,60. $C_{11}H_{19}NO$. Вычислено %: С 72,92; Н 10,49; N 7,73. По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, не сопряженную с карбонильной группой и с С-Н в циклопентениле ($1640, 1700, 3050\text{ см}^{-1}$). Пикрат, т. пл. 136° . Найдено %: С 49,53; Н 5,33; N 13,46. $C_{17}N_2N_4O_8$. Вычислено %: С 49,76; Н 5,37; N 13,66. Остаток в перегонной колбе (1 г) осмолился. В продуктах реакции винилацетилен не обнаружен.

Доказательство строения высококипящего аминного продукта, полученного в последнем опыте.

а) *Щелочное расщепление йодметилата*. Йодметилат получен взаимодействием компонентов в эфире. Смесь 2,7 г (0,015 моля) йодметилата и двойного мольного количества 25%-ного едкого кали нагревалась на кипящей водяной бане. Выделявшийся триметиламин улавливался титрованным раствором соляной кислоты. Экстрагированием реакционной смеси эфиром и перегонкой получено 1,2 г (59,3%) метил(α -циклопентен-2-ил)винилкетона с т. кип. $75^\circ/15\text{ мм}$ и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 151° , не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в опыте образцом. В солянокислом растворе титрованием обнаружено 0,014 моля амина. Подщелочением получено 0,012 моля (80%) триметиламина с т. пл. пикрата 216° .

б) *Присоединение диметиламина к метил(α -циклопентен-2-ил)винилкетону*. В смесь 1 г (0,0074 моля) метил(α -циклопентен-2-ил)винил-

кетона и 0,015 моля 25%-ного раствора едкого кали при $\sim 100^\circ$ пропущен ток диметиламина. Экстрагированием эфиром и перегонкой получено 0,8 г (60%) 1-диметиламино-2-циклопентен-2-илбутанола-3 с т. кип. $109-110^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4740 и т. пл. пикрата 136° , не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в последнем опыте образцом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

α -ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ α,β -ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԽՄՐԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ
ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՅՎԱԶՈՎԱ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Նախկինում մենք ցույց էինք տվել, որ ալիլային տիպի խմբից բացի ալկեն-2-իլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը շրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են նախ պրոտոտրոպի իզոմերացման, ապա վերախմբավորման-ճեղքման:

Ցույց էր տրված, որ կրոտիլ խմբի α -դիրքը մեթիլ խմբի մուտքը զգալիորեն բարձրացնում է վերախմբավորման-ճեղքման արգասիքների ելքը:

Ներկա աշխատանքում իրականացված է այնպիսի շորրորդային ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիա, որոնց մեջ α , β -չհագեցած խմբի դերը կատարում է α -տեղակալված ալկենային համակարգը: Որպես ռեակցիայի արգասիքներ, ճյուղավորված α , β -չհագեցած կետոններից բացի ստացվել են դիմեթիլամինի հետ նրանց միացման արգասիքները:

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

THE REARRANGEMENT-SPLITTING OF QUATERNARY AMMONIUM
SALTS CONTAINING AN α -SUBSTITUTED α,β -UNSATURATED GROUP

R. H. KHACHATRIAN, R. H. AIVASOVA, M. H. INJIKIAN and A. T. BABAYAN

The rearrangement — splitting reaction of α -substituted allen systems has been studied. In addition to the amines branched α,β -unsaturated ketones are also formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, А. Т. Бабаян, М. Ж. Овакимян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 18, 560 (1965).
2. М. Г. Инджикян, Г. Т. Мартиросян, Р. А. Айвазова, Р. А. Хачатрян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 693 (1966).

УДК 541.124+547.314+661.717.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АЦЕТИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Ц. А. МАНГАСАРЯН, М. Т. ДАНГЯН и С. Г. МАЦОЯН

Ереванский государственный университет
 Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 3 XI 1971

Алкилзамещенные 3-ацетил- Δ^3 -бутенолиды взаимодействуют с первичными аминами по кетогруппе с образованием соответствующих иминопроводных; двойная связь ненасыщенного лактона в реакции не затрагивается.

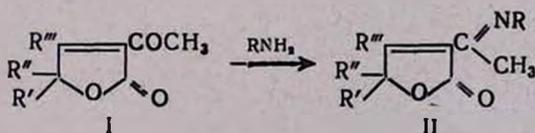
Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Ранее был описан синтез 3-ацетил- Δ^3 -бутенолидов [1—3].

Как известно, продукты взаимодействия насыщенных 3-ацетилбутиролактонов с первичными алифатическими и ароматическими аминами—кетимины—существуют исключительно в енаминной форме [4—7]. В случае ненасыщенных 3-ацетил- γ -лактонов помимо реакции аминов с кетогруппой, возможно также присоединение к активированной двойной связи. Ввиду этого представляло интерес изучить взаимодействие первичных аминов с 3-ацетил- Δ^3 -бутенолидами и исследовать строение полученных продуктов.

В настоящей работе исследовано взаимодействие метил-, пропил-, бутил-, гексил- и бензиламинов, а также этаноламина и анилина с 4,5-диэтил-, 4,5-дипропил-, 4,5,5-триметил-, 4,5-диметил-5-этил- и 4-метил-5,5-пентаметилен-3-ацетил- Δ^3 -бутенолидами [1]. Реакцию проводили смешением компонентов при комнатной температуре (за исключением анилина, при котором имела место экзотермическая реакция).

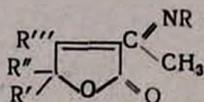
Исследования показали, что единственным направлением реакции является конденсация аминов с кетогруппой—ацетильной группой лактонов I с образованием иминопроводных соответствующих 3-ацетил- Δ^3 -бутенолидов (II).



Продукты взаимодействия изучаемых лактонов с первичными аминами представляют собой быстротемнеющие жидкости или кристаллические вещества с неприятным запахом.

Строение полученных веществ доказано кислотным гидролизом последних. Как и следовало ожидать, кислотный гидролиз полученных соединений II приводит к образованию исходных компонентов с хорошими выходами. В ИК спектрах кетиминов II имеются четкие полосы поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца (вблизи 1750 см^{-1}), а также сопряженных двойной $\text{C}=\text{C}$ ($1595\text{--}1615\text{ см}^{-1}$) и иминной $\text{C}=\text{N}$ (1625 см^{-1}) связей. Характерная полоса поглощения для NH -связи, могущая свидетельствовать о кетимин-енаминной таутомерии, в спектрах II отсутствует.

Таблица



R ^I	R ^{II}	R ^{III}	R ^{IV}	Выход, %	Т. кип., °C/мм т. пл., °C	n _D ²⁰	Молекулярная формула	N, %	
								найдепо	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	81,0	62—63*	—	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	7,65	7,74
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	92,7	54—55*	—	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	7,26	7,16
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	65,0	120—121,5/1,5	1,5200	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	6,44	6,77
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	67,0	128—129/1	1,5247	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	6,37	6,27
	(CH ₂) ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	62,0	167—170/1	1,5385	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂	6,01	5,62
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	61,0	160—165/2	1,5250	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	6,36	6,28
C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	58,0	165—170/1	1,5218	C ₁₅ H ₂₅ NO ₂	5,94	5,57
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	51,0	123—123/1	1,5260	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	6,70	6,27
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₄ H ₉	61,0	135—140/2	1,5150	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	6,30	5,90
	(CH ₂) ₅	CH ₃	C ₄ H ₉	39,0	166—169/2	1,5245	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	4,91	5,32
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	77,0	165—170/2	1,5300	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	6,45	5,91
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	60,0	135—137/1	1,5000	C ₁₅ H ₂₅ NO ₂	5,83	5,57
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₁₃	52,0	158—160/1	1,5060	C ₁₆ H ₂₇ NO ₂	5,58	5,28
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₁₅	50,0	155—157/1	1,5325	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃	7,00	6,62
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₇ H ₁₅	71,0	159—160/1	1,5315	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃	6,72	6,22
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇ CH ₂	65,0	70—71*	—	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	5,57	5,45
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₈ H ₁₇ CH ₂	41,0	51—52*	—	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	4,89	5,16
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₉	43,2	59—60**	—	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	5,77	5,76

* Из петролейного эфира.

** Из гексана.

Таким образом, при взаимодействии 3-ацетил-Δ³-бутенолидов с первичными аминами нуклеофильная атака направляется исключительно на кетогруппу ацетила без затрагивания двойной связи лактона [1]. Это подтверждается также тем, что под действием вторичных аминов аналогичной реакции не происходит.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 3-ацетил- Δ^3 -бутенолидов с первичными аминами. Смесь 0,03 моля лактона и 0,03 моля первичного амина оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день реакционную смесь экстрагировали эфиром, экстракт сушили безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме или перекристаллизовывали из растворителей. Полученные результаты приведены в таблице.

Взаимодействие 3-ацетил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида с анилином. 8,4 г лактона, 4,74 г анилина и 20 мл сухого бензола кипятили до прекращения выделения воды (водоотделитель Дина—Старка). После удаления бензола твердый остаток перекристаллизовывали из гексана. Получено 5,2 г 3-фенилимина 3-ацетил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида с т. пл. 59—60° (см. табл.).

Гидролиз полученных иминопроводных 3-ацетил- Δ^3 -бутенолидов проводили кипячением с 10%-ной соляной кислотой; при этом образовались соответствующие исходные лактоны и гидрохлориды аминов.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XI. 3-ԱՑԵՏԻԼ- Δ^3 -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ծ. Ա. ՄԱՆԳԱՍՏՐՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է առաջնային ամինների հետ ալկիլտեղակաված 3-ացետիլ- Δ^3 -բուտենոլիդների ռեակցիան: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ընթանում է միայն կետո-խմբի հաշվին, համապատասխան իմինածանցյալների գոյացումով, առանց լակտոնային օղակի կրկնակի կապի փոփոխության:

STUDIES ON UNSATURATED LACTONES

XI. INTERACTION OF 3-ACETYL- Δ^3 -BUTENOLIDES WITH PRIMARY AMINES

A. A. AVETISSIAN, Tz. A. MANGASSARIAN, M. T. DANGHIAN
and S. G. MATSOYAN

It has been shown that the interaction of primary amines with 3-acetyl- Δ^3 -butenolides occurs at the side chain keto group. The double bond in the cycle is not affected and the corresponding iminoderivatives are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1954, 816.
2. R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1960, 3153.
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, С. Г. Мацоян, М. Т. Данелян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
4. F. Korte, H. Daback, Ber., 100, 1305 (1967).
5. Т. А. Фаворская, С. Н. Якимович, Л. Н. Игнатюк, А. М. Кутневич, ЖОрХ, 6, 1011 (1969).
6. Т. А. Фаворская, С. Н. Якимович, Л. Н. Игнатюк, А. М. Кутневич, ЖОрХ, 6, 2015 (1970).
7. Т. А. Фаворская, С. Н. Якимович, Л. Н. Игнатюк, И. П. Просыпкин, ЖОрХ, 6, 2019 (1970).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

СИНТЕЗ β-ХЛОРТЕТРАГИДРОФУРИЛ-γ-ХЛОРКРОТИЛАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, М. Г. ЕГИКЯН
 и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

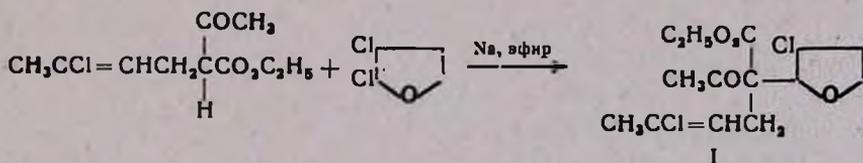
Поступило 19 VII 1972

Синтезирован этиловый эфир β-хлортетрагидрофурил-γ-хлоркротилацетоуксусной кислоты и получены некоторые продукты его превращений.

Библ. ссылок 4.

Ранее [1,2,3] было установлено, что взаимодействием α,β-дихлортетрагидрофурана с монозамещенными алкилмалоновыми эфирами в присутствии натрия в среде абс. эфира получают β-хлортетрагидрофурилалкилмалоновые эфиры, а также их олигомерные продукты.

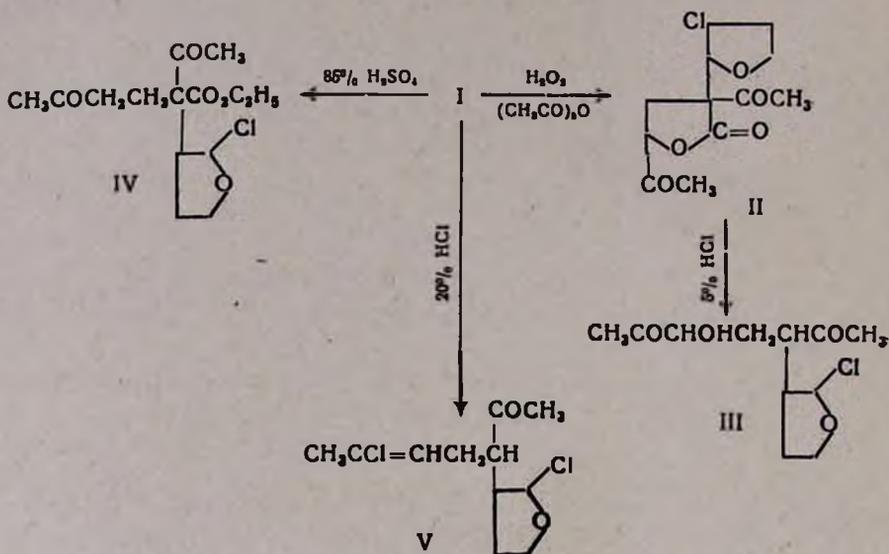
Интересно было изучить взаимодействие α,β-дихлортетрагидрофурана с монозамещенными ацетоуксусными эфирами, а именно с этиловым эфиром γ-хлоркротилацетоуксусной кислоты в присутствии натрия в среде абс. эфира.



ИК спектр соединения I: 1666 (двойная связь), 1290—1261 (C—O в C—O—C), 1716 cm^{-1} (ацетильная группа).

Соединение I подвергнуто окислению перекисью водорода в среде уксусного ангидрида; при этом по схеме, описанной в [4], получен α,γ-диацетил-α-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-γ-бутиролактон (II), структура которого подтверждена спектральным анализом: 1775 (пятичленный лактон), 1712 (ацетильная группа), 1268 cm^{-1} (C—O в C—O—C). 2,4-Динитрофенилгидразон лактона II плавится при 86°. Гидролизом II с помощью 5%-ного раствора HCl получен 2,6-диоксо-5-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)гептаноил-3 (III), а 85%-ного раствора H₂SO₄ — этиловый эфир α-ацетил-α-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-δ-оксокапроновой кислоты (IV). 2,4-Динитрофенилгидразон IV плавится при 142°.

Расщеплением I 20%-ным раствором HCl получают соответствующий кетон—2-хлор-5-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-6-оксогептен-2 (V); ИК спектр: 1665 (двойная связь) и 1715 см^{-1} (ацетильная группа). 2,4-Динитрофенилгидразон V плавится при 98°.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир β-хлортетрагидрофурил-γ-хлоркротилацетоуксусной кислоты (I). К смеси 250 мл абс. эфира и 24,1 г мелко нарезанного натрия при охлаждении прикапывают 229 г γ-хлоркротилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают при 50° до полного растворения натрия. После охлаждения к смеси прикапывают 147,6 г α,β-дихлортетрагидрофурана. Смесь нагревают 6 час., образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сульфатом натрия. Отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Отгоняется 216,5 г (70,7%) этилового эфира β-хлортетрагидрофурил-γ-хлоркротилацетоуксусной кислоты с т. кип. 152—155°/0,5 мм; n_D^{20} 1,5015; d_4^{20} 1,2190. M_{rD} найдено 78,11, вычислено 77,23. Найдено %: С 53,40; Н 6,7; Cl 21,4. $C_{14}N_{20}O_4Cl$. Вычислено %: С 53,01; Н 6,1; Cl 21,9.

α,γ-Диацетил-α-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-γ-бутиролактон (II). К смеси 15 г I и 40 мл уксусного ангидрида прикапывают 11,7 мл 30%-ной перекиси водорода. Температура реакционной смеси повышается до 45°. Смесь нагревают 12 час. при 55—60°, затем отгоняют уксусный ангидрид и остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 183°/1,5 мм. Выход 6 г (41,9%) лактона, n_D^{20} 1,4922. Найдено %: С 52,7; Н 5,8; Cl 12,3. $C_{12}H_{15}O_5Cl$. Вычислено %: С 52,4; Н 5,4; Cl 12,9. 2,4-Динитрофенилгидразон лактона плавится при 86°. Найдено %: N 12,2. $C_{18}H_{19}O_6N_4Cl$. Вычислено %: N 12,3.

Взаимодействие лактона II с 5%-ной соляной кислотой. В условиях работы [5] из 0,97 г лактона II и 1,9 мл 5%-ной соляной кислоты получено 0,4 г (50%) III. Т. кип. 168°/1 мм. Найдено %: С 53,3; Н 6,8; Cl 14,67. $C_{11}H_{11}O_4Cl$. Вычислено %: С 53,1; Н 6,8; Cl 14,2.

Сернокислотный гидролиз I. Смесь 10,48 г I и 8 мл 85%-ной H_2SO_4 перемешивают при 20—25° до прекращения выделения хлористого водорода. Затем к реакционной смеси добавляют 12,5 мл ледяной воды, 5 г поташа и экстрагируют хлороформом; объединив хлороформные экстракты и промыв их водой, высушивают сульфатом натрия. Отогнав хлороформ, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5 г (45,03%) IV; т. кип. 170—172°/2 мм; n_D^{20} 1,4979. Найдено %: С 54,7; Н 6,7; Cl 11,65. $C_{14}H_{21}O_5Cl$. Вычислено %: С 55,1; Н 6,8; Cl 11,65. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 142°. Найдено %: N 11,53. $C_{20}H_{15}O_6ClN_4$. Вычислено %: N 11,55.

Кетонное расщепление I. Смесь 15 г I и 92 мл 20%-ной HCl кипятят 6 час., затем экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушивают сульфатом магния. Отогнав эфир, остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 156—158°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4945. 2,4-Динитрофенилгидразон V, т. пл. 98°. Найдено %: N 13,0, $C_{17}H_{20}O_5ClN_4$. Вычислено %: N 12,9.

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ԵՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

β-բԼՈՐՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԻՎ-γ-բԼՈՐԿՐՈՏԻԼԱՑԵՏՈՔՍԱՆԱԹՔՎԻ
 Էթիլէսթերի սինթեզ եվ երս քիմիական ֆոնաւրչոմբերը

Է. Գ. ՄԵՐՈՂՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Մ. Գ. ԵՂԻԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՂՅԱՆ

Բացարձակ եթերի միջավայրում γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և α, β-դիքլորտետրահիդրոֆուրանի փոխազդամբ բավարարելով ստացվում է β-քլորտետրահիդրոֆուրիլ-γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթեր, որի օքսիդացմամբ ստացվում է α,γ-դիացետիլ-α-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-γ-բուտիրալակտոն; վերջինս բնութագրված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնով: Ստացված լակտոնը 5%-ոց ազաթթվի լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում է 2,6-դիօքսո-5-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-հեպտանոլ-3:

β-քլորտետրահիդրոֆուրիլ-γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերը 85%-ոց ծծմբական թթվի լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելիս ստացվում է α-ացետիլ-α-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-ծ-օքսոկապրոնաթթվի էթիլէսթեր, որը բնութագրված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնով:

β-քլորտետրահիդրոֆուրիլ-γ-քլորկրոտիլացետոքացախաթթվի էսթերը 20%-ոց ազաթթվի լուծույթով կետոնային ճեղքման ենթարկելիս ստացվում է 2-քլոր-5-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-6-օքսոհեպտան-2, որը նույնպես բնութագրված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնով:

NEW TETRAHYDROFURAN DERIVATIVES

THE SYNTHESIS OF ETHYL β -CHLOROTETRAHYDROFURYL- γ -CHLOROKROTYLACETOACETATE AND ITS TRANSFORMATIONSE. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTSUMIAN, M. G. EGHKIAN
and M. T. DANGHIAN

It has been shown that the sodium derivative of ethyl ester of γ -chlorokrotylacetoacetic acid interacting with α,β -dichlorotetrahydrofuran in absolute ether produces ethyl ester of β -chlorotetrahydrofuryl- γ -chlorokrotylacetoacetic acid, in good yield. This compound was oxidized to α,γ -diacetyl- α -(3'-chloro-2'-tetrahydrofuryl)- γ -butyrolaktone. A number of transformations of these compounds are described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, А. А. Аветисян, М. Г. Дангян, Ю. А. Буниятян, Арм. хим. ж., 22, 231 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Буниятян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 1103 (1970).
3. Э. Г. Месропян, М. Г. Егикян, М. Г. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 137 (1972).
4. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, ЖОрХ, 7, 1795 (1971).
5. Ф. Т. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинича, ЖОХ, 34, 1502 (1964).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

IX. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1-МЕТИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНЫ И ИХ НЕЗАМКНУТЫЕ АНАЛОГИ

Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, А. А. АГЕҚЯՆ, Л. С. ПАПАՅԱՆ и Э. А. МАРҚАРՅԱՆ

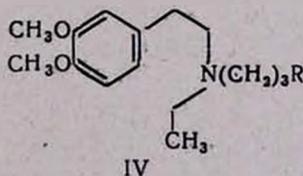
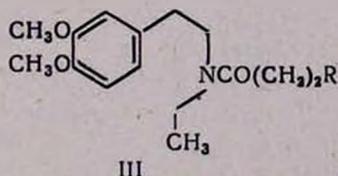
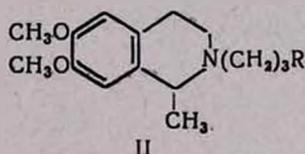
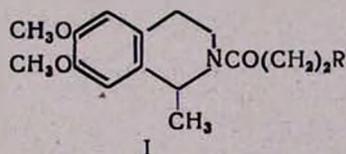
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мвджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 V 1972

Взаимодействием хлорангирида β-хлорпропионовой кислоты с N-этилгомовератрил-амином и сальсолидином получены соответствующие амиды. Замещением хлора на остатки моноалкил-, диалкил- и гетероциклических аминов получены соответствующие амидоамиды I и III, которые затем восстановлены в диамины II и IV. Изучение биологических свойств гидрохлоридов I—IV показало, что они, в основном, обладают гипотензивным действием.

Табл. 4, библ. ссылок 3.

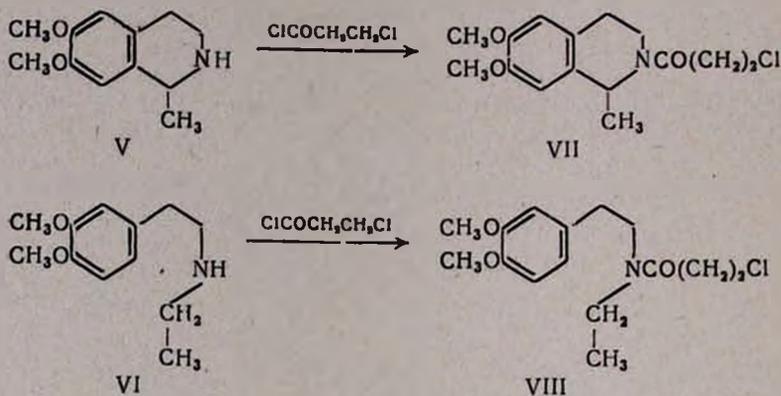
Представлялось интересным продолжение работ по изучению связи между строением и фармакологическим действием в ряду N-замещенных-1-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их незамещенных аналогов [1]. С этой целью нами предпринят синтез амидоамидов и диаминов с общими формулами I, II, III, IV. Значительная фармакологическая активность подобных структур нами показана в предыдущих работах [2,3].



R=CH₃NH; C₂H₅NH; C₃H₇NH; C₄H₉NH; (CH₃)₂N; (C₂H₅)₂N; (C₃H₇)₂N;
 (C₄H₉)₂N; C₅H₁₀N; C₄H₈NO; C₄H₈N.

Основными исходными веществами служили сальсолидин V и N-этилгомовератриламид (VI). Взаимодействием их с хлорангиридом.

β -хлорпропионовой кислоты получены сольсолидиниламид хлорпропионовой кислоты VII и N-этилгомовератриламид хлорпропионовой кислоты VIII, которые взаимодействием с различными аминами переведены в аминокамиды I и III. Восстановлением последних алюмогидридом лития получены соответствующие амины II, IV:



Чистота промежуточных и конечных соединений проверена ТСХ на закрепленном слое силикагеля. Во всех случаях хроматограммы выявили одно пятно.

Спектры веществ I и III фиксируют полосы поглощения в области 1640 см^{-1} , а II и IV при $\text{R}=\text{CH}_3\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ — 3345 см^{-1} , которые соответствуют амидной $\text{C}=\text{O}$ и аминной NH -группам.

Для фармакологических исследований получены гидрохлориды. Большинство изучаемых веществ обладало гипотензивными свойствами. Наиболее сильно эти свойства выражены у производных тетрагидроизохинолина диаминов II, которые понижают кровяное давление в пределах $15\text{--}40\text{ мм рт. ст.}$ от 5 до 50 мин. и несколько слабее у нециклизovaných аналогов IV. Аминокамиды I и III или обладают слабым гипотензивным эффектом, или же полностью лишены его.

Экспериментальная часть

Сольсолидиламид β -хлорпропионовой кислоты VII). К раствору $41,4\text{ г}$ ($0,2$ моля) сольсолидина в 500 мл абс. бензола, нагретому до $40\text{--}45^\circ$, при перемешивании прибавляют $12,7\text{ г}$ ($0,1$ моля) хлорангидрида хлорпропионовой кислоты, растворенного в 100 мл того же растворителя. Смесь нагревают на водяной бане $8\text{--}10$ час. После охлаждения фильтруют, фильтрат промывают разбавленной ($1:10$) соляной кислотой, водой, щелочью, снова водой, высушивают над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Продукт кристаллизуют из смеси бензол—эфир ($1:1$). После перекристаллизации из смеси абс. ацетон—абс. эфир ($1:3$) получают $24,3\text{ г}$ ($81,5\%$) белого кристаллического вещества с т. пл. 59--

60°. Найдено %: С 60,49; Н 6,76; N 4,70; Cl 11,90. $C_{15}H_{20}O_3NCl$. Вычислено %: С 60,44; Н 6,81; N 4,64; Cl 11,13. ТСХ, $R_f = 0,48$, окись алюминия второй степени активности, подвижная фаза бензол—ацетон (5:1), проявитель—пары йода.

N-Этил-гомовератриламид β -хлорпропионовой кислоты (VIII) получают вышеуказанным способом. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 25,8 г (86,6%); т. кип. 169—171°/0,9 мм: d_4^{20} 1,1271; n_D^{20} 1,5424; M_{RD} найдено 81,59, вычислено 79,97. Найдено %: С 60,12; Н 7,41; Cl 12,07; N 4,71. $C_{15}H_{22}NO_3Cl$. Вычислено %: С 60,09; Н 7,34; Cl 11,82; N 4,67. ТСХ, $R_f = 0,44$, окись алюминия второй степени активности, подвижная фаза абс. спирт — абс. бензол (1:20), проявитель — пары йода.

N-Алкил-, диалкил-, гетериламинопропионилсольсалидины (I). Смесь 11,9 г (0,04 моля) сольсалидиламида хлорпропионовой кислоты в 100—150 мл абс. бензола и 0,08 моля амина (для летучих аминов применяется их бензольный раствор) в запаянной ампуле нагревают в течение 7—10 час. в водяной бане, после охлаждения фильтруют, фильтрат обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода до кислой реакции, снова фильтруют, гидрохлорид аминоксаида разлагают карбонатом калия и экстрагируют бензолом. После высушивания над безводным серноокислым натрием растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

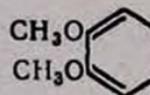
N'-Алкил-, диалкил-, гетерилпропил-, *N*-этилгомовератриламиды (III) получают вышеуказанным способом (табл. 2).

N-Алкил-, диалкил-, гетериламинопропилсольсалидины (II). К 3,79 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 200—250 мл абс. эфира при перемешивании прибавляют 0,05 моля *N*-алкил-, диалкил-, гетериламинопропионилсольсалидина в 100—150 мл абс. эфира (в случае плохой растворимости аминоксаида прибавляют 20—40 мл абс. тетрагидрофурана) и нагревают на водяной бане 6—8 час. После охлаждения разлагают 30—45 мл воды, фильтруют, высушивают над гидроокисью калия. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

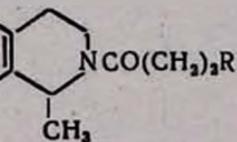
N'-Алкил-, диалкил-, гетерилпропил-, *N*-этилгомовератриламины (IV) получают вышеуказанным способом (табл. 4).

Вещества I и II хроматографированы на закрепленном слое силикагеля марки КСК в подвижной фазе бутилацетат—вода (1:1), проявитель—пары йода, а вещества III и IV—в подвижной фазе бутанол—3%-ный аммиак, проявитель—бромкрезоловый пурпуровый, pH 5,2—6,8.

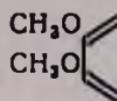
Гипотензивное действие проверялось на наркотизированных гексеналом кошках. Препараты в дозе 3 мг/кг веса вводились в бедренную вену. Артериальное давление измерялось в сонной артерии ртутным манометром.



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула
CH ₃ NH	82,2	210—212/0,8	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ N ₂
(CH ₃) ₂ N	84,5	214—215/0,8	C ₁₇ H ₂₆ O ₃ N ₂
C ₂ H ₅ NH	71,6	220—222/1	C ₁₇ H ₂₆ O ₃ N ₂
(C ₂ H ₅) ₂ N	74,4	233—235/1	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ N ₂
C ₃ H ₇ NH	79,8	240—242/0,8	C ₁₈ H ₂₈ O ₃ N ₂
(C ₃ H ₇) ₂ N	80,3	198—200/1	C ₂₁ H ₃₄ O ₃ N ₂
C ₄ H ₉ NH	78,6	251—252/1	C ₁₉ H ₃₀ O ₃ N ₂
(C ₄ H ₉) ₂ N	76,4	226—228/0,9	C ₂₃ H ₃₈ O ₃ N ₂
	81,3	236—238/0,9	C ₂₆ H ₃₀ O ₃ N ₂
	86,6	229—231/1	C ₁₉ H ₂₈ O ₄ N ₂
	74,2	223—225/1	C ₁₈ H ₂₈ O ₃ N ₂



Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов, °С	R _f
С	Н	Н	С	Н	Н		
66,02	8,30	9,55	65,72	8,27	9,58	187—188	0,56
66,41	8,22	9,21	66,63	8,55	9,14	153—154	0,64
66,74	8,16	9,23	66,63	8,55	9,14	163—164	0,58
68,31	9,33	8,46	68,23	9,04	8,37	114—115	0,62
67,34	8,12	8,18	67,46	8,80	8,74	165—166	0,57
69,29	9,36	7,64	69,57	9,45	7,72	109—110	0,61
68,03	9,22	8,34	68,23	9,04	8,37	128—129	0,64
70,14	9,56	7,71	70,73	9,80	7,17	151—152	0,66
69,66	8,68	8,24	69,33	8,72	8,08	172—173	0,71
65,44	8,38	8,71	65,49	8,09	8,04	147—148	0,73
68,31	8,14	8,57	68,64	8,48	8,42	174—175	0,76



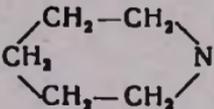
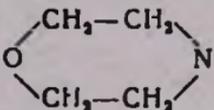
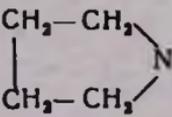
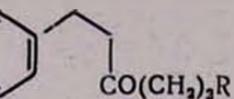
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула
CH_3NH	83,4	189—190/1	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	78,6	195—196/1	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	82,8	198—199/1	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	81,4	200—201/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	85,8	204—205/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$	88,8	208—209/1	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_2$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	83,9	213—214/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	75,1	216—217/1	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{N}_2$
	93,1	210—212/1	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$
	89,0	218—220/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$
	84,5	208—209/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$

Таблица 2

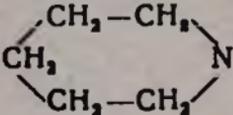
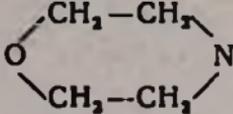
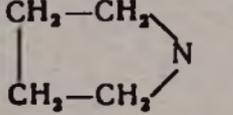


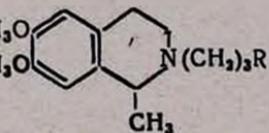
Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов, °С	R _f
С	Н	Н	С	Н	Н		
65,47	8,37	9,90	65,27	8,90	9,51	145—146	0,73
66,74	9,20	9,03	66,20	9,15	9,08	158—159	0,49
66,30	8,69	9,13	66,20	9,15	9,08	171—172	0,75
67,39	9,32	8,44	67,82	9,58	8,32	133—135	0,57
67,50	9,30	8,66	67,04	9,37	8,68	151—152	0,68
69,48	9,40	7,55	69,19	9,95	7,68	164—165	0,55
67,45	9,10	8,68	67,82	9,58	8,32	182—183	0,58
70,21	9,68	7,10	70,36	10,27	7,13	170—171	0,62
68,40	9,41	8,34	68,93	9,25	8,03	134—135	0,64
65,07	8,49	7,43	65,11	8,62	7,99	122—123	0,66
68,72	9,04	8,47	68,23	9,04	8,37	113—114	0,58

Производные изохинолина

671

CH
CH

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула
CH ₃ NH	73,2	143—145/1	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₂
(CH ₃) ₂ N	78,4	160—161/1	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₂
C ₂ H ₅ NH	81,6	129—130/0,9	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₂
(C ₂ H ₅) ₂ N	70,8	180—181/1	C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O ₂
C ₃ H ₇ NH	71,4	143—145/1	C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₂
(C ₃ H ₇) ₂ N	82,9	128—131/0,8	C ₂₁ H ₃₈ N ₂ O ₂
C ₄ H ₉ NH	86,4	155—157/1	C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O ₂
(C ₄ H ₉) ₂ N	80,6	175—178/1	C ₂₃ H ₄₀ N ₂ O ₂
	73,4	171—173/1	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₂
	71,2	145—147/1	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ O ₃
	76,3	151—153/1	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ O ₂



d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл., гидрохлоридов, °С	R_f
		С	Н	Н	С	Н	Н		
1,0445	1,5311	69,51	9,36	10,32	69,02	9,41	10,06	123—124	0,66
1,0295	1,1572	68,96	9,44	9,30	69,82	9,65	9,58	131—132	0,69
1,0386	1,5308	69,05	9,21	9,44	69,82	9,65	9,58	122—123	0,68
1,0281	1,5292	70,54	9,11	8,92	71,20	10,04	8,74	82—83	0,69
1,0295	1,5291	71,04	9,41	9,32	70,54	9,86	9,14	100—101	0,71
1,0216	1,5285	71,84	10,11	8,26	72,36	10,41	8,03	90—91	0,60
1,0266	1,5242	71,36	10,18	8,71	71,20	10,04	8,74	97—98	0,73
0,9792	1,5088	74,04	10,53	7,38	73,35	10,70	7,43	135—136	0,62
1,0375	1,5288	72,41	9,64	8,22	72,24	9,70	8,42	116—117	0,74
1,0633	1,5230	68,11	9,14	8,32	68,23	9,04	8,37	102—103	0,72
1,0354	1,5298	71,32	9,45	8,71	71,65	9,49	8,79	105—106	0,77

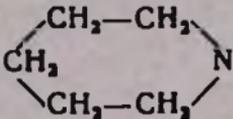
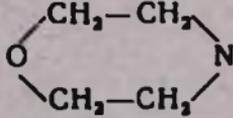
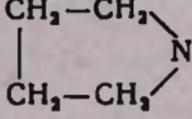
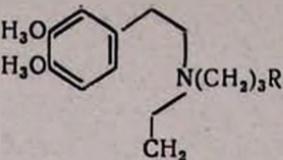
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула
CH ₃ NH	73,2	110—112/0,8	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₂
(CH ₃) ₂ N	71,4	120—121/0,8	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₂
C ₂ H ₅ NH	74,5	130—132/0,8	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₂
(C ₂ H ₅) ₂ N	68,7	148—150/0,8	C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₂
C ₃ H ₇ NH	75,3	155—157/0,7	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂
(C ₃ H ₇) ₂ N	82,4	167—168/0,8	C ₂₁ H ₃₈ N ₂ O ₂
C ₄ H ₉ NH	85,5	164—165/0,8	C ₁₉ H ₃₃ N ₂ O ₂
(C ₄ H ₉) ₂ N	70,6	172—173/0,8	C ₂₃ H ₄₂ N ₂ O ₂
	82,3	160—161/0,8	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₂
	79,8	178—180/0,8	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₃
	72,6	159—161/0,8	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂

Таблица 4



d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлоридов, °С	R_f
		С	Н	Н	С	Н	Н		
0,9929	1,5098	65,53	10,07	9,99	65,27	9,90	9,99	139—140	0,83
0,9754	1,5004	69,84	10,87	9,60	69,34	10,27	9,51	155—156	0,45
0,9724	1,4978	68,54	10,33	9,26	69,34	10,27	9,51	136—137	0,80
0,9608	1,5001	70,51	10,81	9,34	70,76	10,62	9,92	145—146	0,53
0,9790	1,5050	69,90	10,20	9,27	70,08	10,45	9,08	131—132	0,75
0,9550	1,4982	70,96	10,68	7,84	71,95	10,92	7,99	169—170	0,45
0,9704	1,5023	71,34	10,44	8,55	71,76	10,62	8,68	175—176	0,85
0,9567	1,4928	72,56	11,38	7,47	72,96	11,18	7,39	182—183	0,50
0,9920	1,5080	71,55	10,12	8,21	71,81	10,24	8,37	173—174	0,51
1,0426	1,5158	67,30	9,78	8,57	67,82	9,58	8,32	177—178	0,61
0,9908	1,5052	71,44	10,21	8,61	71,20	10,06	8,74	168—170	0,61

Пропановые изохинолина

673

ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

IX. N-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ 1-ՄԵԹԻԼ-6,7-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՒԹՅՈՒՆՈՒՆՆԵՐ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԶՕՂԱԿԱՎՈՐՎԱՍ ԷԱՄԱՆՄԱՆՆԵՐԸ

Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ, Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Ս. ՊԱՊԱՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով թորպրոպինաթթվի թորանհիդրիդի հետ N-էթիլ հոմովերատրիլամինի և սալսոլինի փոխազդմամբ ստացված են թորամիդներ: Առոմատիկ և ալիֆատիկ շարքի ամինների հետ նրանց փոխազդմամբ ստացվել են ամինամիդներ, որոնք լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով վերականգնված են մինչև համապատասխան դիամիններ:

I—IV միացությունների հիդրոթորիդների կենսաբանական հակտությունների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ II և IV միացությունների մոտ ավելի ուժեղ է արտահայտված հիպոթենզիվ հատկությունը, բան շօղակավորված I և III համանմանների մոտ:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

IX. N-SUBSTITUTED 1-METHYL-6,7-DIMETHOXY-1,2,3,4-TETRAHYDRO-ISOQUINOLINES AND THEIR CYCLIC ANALOGUES

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

By the interaction β -chloropropionyl chloride with N-ethylhomoveratrylamine and salsolidine a series of amides have been prepared. The corresponding aminoamides have been also obtained by the chlorine replacement by alkylamines. The studies of biological properties of the products have shown that they have hypotensive properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ջ. Ա. Մարկարյան, Լ. Ս. Պիրճյան, Ա. Ա. Ագեկյան, *Արմ. քիմ. թ.* 24, 955 (1971).
2. Ա. Լ. Միճոյան, Լ. Ս. Պիրճյան, Մ. Թ. Եփյան, *Արմ. քիմ. թ.* 24, 955 (1971).
3. Ա. Լ. Միճոյան, Լ. Ս. Պիրճյան, *Արմ. քիմ. թ.* 25, 794 (1972).

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

XI. СИНТЕЗ *N*-*п*-АЛКОКСИБЕНЗОИЛГЛИЦИНОВ, ИХ ЭТИЛОВЫХ
 И β -ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

О. Л. МНДЖОЯН и Д. А. ДАЛОГЛАНЯН

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

Поступило 19 VII 1972

Взаимодействием хлорангидридов *п*-алкоксибензойных кислот с глицином и этиловым эфиром глицина, а также хлорангидридов *N*-*п*-алкоксибензоилглицинов с β -диметиламиноэтанолом получены *N*-*п*-алкоксибензоилглицины, их этиловые и β -диметиламиноэтиловые эфиры.

Данные химиотерапевтического исследования свидетельствуют об антибактериальных свойствах *N*-*п*-алкоксибензоилглицинов.

Табл. 4, библиограф. ссылки 11.

Согласно литературным данным как *п*-оксибензойная, так и *п*-алкоксибензойные кислоты часто служат для синтеза биологически активных соединений [1—5]. Учитывая это обстоятельство и с целью изучения биологических свойств ацильных производных глицина I и его этиловых II и β -диметиламиноэтиловых III эфиров синтезированы следующие соединения:

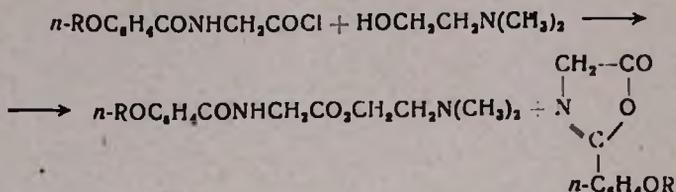
I, *п*- $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; II, *п*- $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; III, *п*- $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ R = $\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_7$, включая *изо*-радикалы.

N-*п*-Алкоксибензоилглицины получены взаимодействием *п*-алкоксибензоилхлоридов и глицина по реакции Шоттен-Баумана. Установлено, что при ацилировании протекает также гидролиз, приводящий к образованию *п*-алкоксибензойных кислот, обнаруживающихся при хроматографировании продуктов реакции. Перекристаллизацией удается очистить продукт реакции.

Для получения этиловых эфиров *N*-*п*-алкоксибензоилглицинов применен метод Эйнхорна [6,7], причем замена едкого натра пиридином позволила провести реакцию в более мягких условиях и избежать побочной реакции гидролиза этилового эфира глицина. В зависимости от радикала алкоксильной группы менялась продолжительность проведения реакции: например, при 25—30° для *изо*-бутоксипроизводного потребовался 1 час, а для бутоксипроизводного—6 час., в остальных случаях—от 4 до 6 час.

Сырые продукты реакции являлись смесью эфиров и *N*-*n*-алкоксибензоилглицинов. Их очистка производилась перекристаллизацией из водного этанола.

При получении β-диметиламиноэтиловых эфиров *N*-*n*-алкоксибензоилглицинов применялась реакция хлорангидридов замещенных гиппуровых кислот с β-диметиламиноэтанолом.



Особое внимание было обращено на реакцию образования хлорангидридов производных гиппуровой кислоты, т. к. литературные данные разноречивы: у некоторых авторов [8,9] подтверждается получение хлорангидридов, у других [10] указывается образование оксазолонов *N*-ациламиноокислот.

Получение хлорангидридов осуществлялось нами действием хлористого тионила, а также пятихлористого фосфора в таких растворителях как хлористый ацетил [11], бензол, хлороформ. Наилучшие результаты были получены при применении каталитического количества диметилформамида в абс. бензоле. Однако после взаимодействия с диметиламиноэтанолом из реакционной смеси выделялись как соответствующие аминоэфиры, так и замещенные *N*-бензоилглицины, что подтверждает протекание реакции циклизации хлорангидридов *N*-*n*-алкоксибензоилглицинов с образованием гидрохлоридов соответствующих оксазолонов.

Аминоэфиры—маслообразные продукты; при их взаимодействии с хлористым водородом получались соответствующие кристаллические гидрохлориды (кроме *n*-пропокси- и *n*-амилокси производных).

Чистота полученных соединений проверялась с помощью тонкослойной хроматографии и ИК спектроскопирования (табл. 1).

Предварительные данные химиотерапевтических исследований (in vitro) показали, что *N*-*n*-алкоксибензоилглицины и некоторые из их этиловых эфиров обладают антибактериальной активностью в отношении стафилококка, кишечной и дизентерийной палочек.

Экспериментальная часть

Необходимые *n*-алкоксибензойные кислоты и их хлорангидриды получены известными методами [5]. Чистота определялась хроматографией на закрепленном тонком слое силикагель-гипс с подвижной фазой бутанол—водный аммиак (35:15), проявитель—бромкрезоловый пурпуровый. Гидрохлорид этилового эфира глицина получен также известным методом.

N-*n*-Алкоксибензоилглицины. К 0,1 моля глицина добавляют 25 мл (0,1 моля) 4 *n* раствора едкого натра. Раствор охлаждают льдом до 5°

Таблица 1

ИК спектры

n-ROC₆H₄CONHCH₂CO₂H (I)*n*-ROC₆H₄CONHCH₂CO₂C₂H₅ (II)

R	ν, см ⁻¹			R	ν, см ⁻¹		
	СО не ассоц.	СО	NH		СО не ассоц.	СО	NH
H	1740	1640, 1690	3340	CH ₃	1740	1630, 1680	3320
CH ₃ O	1730	1620	3360	C ₂ H ₅	1745	1625, 1670	3300
C ₂ H ₅ O	1720	1630	3280	C ₃ H ₇	1745	1625, 1670	3250
C ₃ H ₇ O	1725	1670	3290	C ₄ H ₉	1750	1640, 1675	3300
C ₄ H ₉ O	1725	1625	3300	C ₅ H ₁₁	1745	1630, 1680	3270
C ₅ H ₁₁ O	1725, 1760	1630	3290, 3350	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	1745	1640	3270
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	1735	1630	3360	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	1745	1635	3260
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	1720	1625	3330	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	1745	1625	3250
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	1735	1625, 1650	3350				

и при перемешивании в течение 30 мин. прибавляют одновременно 5 примерно равных порций по 30 мл (0,12 моля) 4 *n* раствора едкого натра и 0,11 моля хлорангидрида *n*-алкоксибензойной кислоты, поддерживая рН среды 7—8. Затем перемешивание продолжают при комнатной температуре 2 часа, смесь экстрагируют 20 мл эфира, водный остаток при охлаждении льдом подкисляют 5 *n* соляной кислотой (конго красный). Оставляют при 0° в течение 2—3 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из смеси этанол—вода (1:1) и высушивают в вакуум-эксикаторе (табл. 2).

Таблица 2

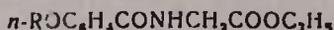
n-RC₆H₄CONHCH₂COOH

R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %						Хромато-графия, R _f
				С		Н		N		
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
H	72,0	187—188	C ₉ H ₉ NO ₂	60,33	60,03	5,06	5,10	7,81	7,70	0,40
CH ₃ O	99,0	160—161	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄	57,41	57,58	5,30	5,26	6,68	6,70	0,38
C ₂ H ₅ O	77,0	144—145	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	59,18	59,24	5,67	5,83	6,28	6,06	0,40
C ₃ H ₇ O	99,0	148—150	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	60,75	61,23	6,37	6,33	5,90	5,70	0,45
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	73,0	147—148	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	60,75	60,25	6,37	6,35	5,90	5,62	0,47
C ₄ H ₉ O	86,0	142—143	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62,13	62,18	6,81	6,75	5,56	5,49	0,42
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	75,0	138—139	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62,13	61,47	6,81	6,73	5,56	5,47	0,47
C ₅ H ₁₁ O	84,0	133—134	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,31	63,01	7,21	7,17	5,27	5,31	0,38
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	85,0	104—105	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,31	63,20	7,21	7,15	5,27	5,40	0,35

* На закрепленном слое силикагель — гипс, п. ф. бутанол — водный аммиак, 35:15, проявитель — бромкрезол пурпуровый.

Этиловые эфиры N-п-алкоксибензоилглицинов. К смеси 0,1 моля гидрохлорида этилового эфира глицина, 13 мл чистого пиридина и 66 мл воды приливают по каплям 0,1 моля хлорангидрида *n*-алкоксибензойной кислоты, поддерживая температуру смеси не выше 30°. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры и оставляют от 1 до 6 час. (табл. 3), отфильтровывают выпавший осадок, сушат в вакууме, затем растворяют в 30—40 мл абс. бензола и осаждают 5-кратным объемом петролейного эфира. После отфильтрования вещество перекристаллизовывают из смеси этанол—вода (1:1).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %						Хроматография		Время проведения реакции, час
				С		Н		N		R _f		
				вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	а)	б)	
CH ₃	64,0	81—82	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	60,75	60,53	6,37	6,75	5,90	5,48	0,96	0,69	96*
C ₂ H ₅	61,0	74—76	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	62,13	62,74	6,81	7,49	5,56	5,37	0,76	0,76	4
C ₃ H ₇	57,0	56—58	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,38	63,83	7,21	6,80	5,27	5,33	0,94	0,73	4
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	50,0	80—81	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,38	63,02	7,21	7,23	5,27	5,16	0,96	0,79	4
C ₄ H ₉	55,0	54—56	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,49	64,70	7,57	7,69	5,01	5,10	0,97	0,75	6
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	44,0	83—84	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,49	65,00	7,57	8,01	5,01	5,43	0,95	0,74	1
C ₅ H ₁₁	40,0	42—43	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65,50	65,30	7,90	7,49	4,77	5,01	0,96	0,77	4
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	40,0	53—54	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65,50	65,35	7,90	7,80	4,77	4,69	0,94	0,79	4

а) На закрепленном слое — силикагель—гипс, п. ф.—бутанол—водный аммиак, 35:15, проявитель — бромкрезол пурпуровый.

б) На окиси алюминия, п. ф. хлорформ—абс. спирт 15:1, проявитель — пары воды.

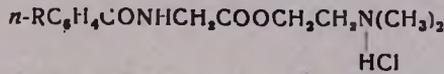
* Реакция проводилась в среде абс. хлороформа.

β-Диметиламиноэтиловые эфиры N-п-алкоксибензоилглицинов. К 0,028 моля *N*-п-алкоксибензоилглицина приливают 0,042 моля хлористого тионила в 50 мл абс. бензола и 1 мл диметилформамида. Смесь оставляют при комнатной температуре, время от времени встряхивая. При этом реакционная смесь окрашивается в темно-красный цвет, а осадок через 4 часа полностью переходит в раствор. При уменьшенном давлении отгоняют бензол и избыток хлористого тионила прибавлением трех порций абс. бензола по 100 мл.

К остатку в колбе прибавляют 20 мл абс. бензола, раствор декаптрируют, охлаждают ледяной водой и прикапывают к нему в течение 15—20 мин. 0,15 моля диметиламиноэтанола в 20 мл абс. бензола. Смесь нагревают в течение 12—14 час. После окончания реакции содержимое колбы встряхивают с 5%-ным раствором соляной кислоты, экстрагируют бензолом, бензольный экстракт высушивают над сульфатом натрия. После отгонки растворителя выпадают кристаллы *N*-п-алкоксибензоил-

глицинов. Водный слой после экстракции бензолом обрабатывают активированным углем, отфильтровывают, насыщают углекислым кальцем и экстрагируют эфиром. После высушивания сульфатом натрия отгоняют растворитель и избыток диметиламиноэтанола; остаток представляет собой маслообразное вещество, только диметиламиноэтиловый эфир *п*-изопропоксибензоилглицина кристаллизуется. Выход 0,2 г (8%), т. пл. 144—145°. Найдено %: N 9,06. C₁₆H₂₄N₂O₄. Вычислено %: N 9,09. К маслообразным остаткам приливают эфирный раствор хлористого водорода. Полученные гидрохлориды аминоэфиров отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %		Хроматография R _f *
				вычислено	найденно	
H	13,0	141—142	C ₁₃ H ₁₉ N ₂ O ₃ Cl	12,40	12,52	0,86
CH ₃ O	28,0	175—176	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ O ₄ Cl	11,20	10,80	0,64
C ₂ H ₅ O	18,0	129—131	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₄ Cl	10,74	11,39	0,64
C ₄ H ₉ O	19,0	88—89	C ₁₇ H ₂₇ N ₂ O ₄ Cl	9,90	10,41	0,70
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	20,0	199—200	C ₁₇ H ₂₇ N ₂ O ₄ Cl	9,90	10,48	0,59
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	25,0	115—116	C ₁₈ H ₂₉ N ₂ O ₅ Cl	9,53	10,37	0,65

* На слое окиси алюминия; п. ф. хлорэформ—абс. спирт, 15:1, проявитель — пары йода.

ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆՆԵՐ

XI. *N*-պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆՁՈՒՂԼԻՑԻՆՆԵՐԻ, ՆՐԱՆՑ ԷԹԻՂ ԵՎ
β-ԴԻՄԵԹԻԿԱՄԻՆԱԷԹԻԿ-ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ի. ՄՆՋՈՅԱՆ Ե Ջ. Հ. ԴԱԼՕՂԱՆՅԱՆ

պ-Ալկոքսիբենզոական թթուների քլորանհիդրիդների, զլիցինի և զլիցինի էթիլէսթերի փոխազդամբ ստացվել են *N*-պ-ալկոքսիբենզոիլզլիցիններ և նրանց էթիլէսթերները:

N-պ-Ալկոքսիբենզոիլզլիցինների քլորանհիդրիդների և β-դիմեթիլամինաէթանոլի փոխազդամբ սինթեզվել են համապատասխան β-դիմեթիլամինաէսթերներ:

Նախնական քիմիաթերապեվտիկ ուսումնասիրության տվյալների համաձայն *N*-պ-ալկոքսիբենզոիլզլիցինները ցուցաբերել են հակաբակտերիալ հատկություններ:

AMINOACIDS AND PEPTIDES

XI. SYNTHESIS OF *N-p*-ALKOXYBENZOYLGLYCINES AND THEIR ETHYL AND β -DIMETHYLAMINOETHYL ESTERS

H. L. MNDJOYAN and J. H. DALOGLANIAN

N-p-Alkoxybenzoyl glycines and their ethyl esters have been obtained by the interaction of *p*-alkoxybenzoyl chlorides with glycine and its ethyl ester. The corresponding β -dimethylaminoesters have been synthesized by treating *N-p*-alkoxybenzoyl glycyll chlorides with β -dimethylaminoethanol. Data obtained from preliminary chemotherapeutic studies show that *N-p*-alkoxybenzoyl glycines reveal antibacterial properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дохилян, Канд. дисс., Ереван, 1956.
2. F. Fujikawa, A. Tokioka, J. Pharm. Soc. Japan, 71, 129 (1951); [C. A., 45, 5833a (1951)].
3. C. Rohmann, B. Scheurle, Arch. Pharm., 274, 110 (1936).
4. T. C. Gray, J. Pharm. Pharmacol., 6, 89 (1954).
5. Пат. США 1.193.649; [C. A. 10, 2387 (1916)].
6. A. Deninger, Ber., 28, 1322 (1895).
7. F. Ullman, Cr. Nadal, Ber., 41, 1870 (1908).
8. P. Karrer, G. Bussman, Helv. Chim. Acta, 24, 645 (1941).
9. Дж. Гринштейн, М. Виноц, Химия аминокислот и пептидов, Изд. Мир, М., 1965, стр. 330.
10. P. Karrer, R. Wildmer, Helv. Chim. Acta, 8, 203 (1925).
11. E. Fischer, Ber., 38, 612 (1905).

УДК 543.878+547.239.2+627.862.25+66.062.539

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ АЦЕТО-, ХЛОРАЦЕТО- И ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ ПО КАТИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Э. Г. АЛАВЕРДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1972

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом (при 0°), хлорацетонитрилом (при 0, 35 и 70°) и трихлорацетонитрилом (при 0 и 35°) под действием хлорного олова в массе. Определены константы сополимеризации (s и r_1). Найдено, что при сополимеризации эпихлоргидрина с хлор- и трихлорацетонитрилами энергия активации реакции замещения нитрильных концевых единиц активного центра молекулами эпихлоргидрина больше энергии активации присоединения эпихлоргидрина к этому активному центру. Замещение водорода хлором уменьшает относительную реакционную способность ацетонитрила и скорость реакции замещения по сравнению со скоростью присоединения.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Ранее было исследовано влияние хлора и других заместителей на относительную активность нитрилов при сополимеризации эквимольных смесей с эпихлоргидрином и окисью этилена под действием хлорного олова, хлористого цинка и изопропилата алюминия [1]. В настоящей работе исследованы влияние хлор-заместителя на относительную активность ацетонитрила и зависимость относительной активности мономеров от температуры.

Экспериментальная часть

Получение и очистка ацето-, хлорацето- и трихлорацетонитрилов проведены по [1]. Эпихлоргидрин марки «ч.» после ректификации на колонке с 20—25 теорет. тарелками высушен над безводным сульфатом кальция и перегнан перед опытом.

Опыты по сополимеризации проведены ранее описанным способом [2,3]. Полученные сополимеры после удаления катализатора и мономера (в вакууме) переосаждены из ацетоновых («х.ч.») растворов гексаном.

В случае сополимеризации трихлорацетонитрила при обработке сополимеризата иногда образуется амид трихлоруксусной кислоты, с целью удаления которого после освобождения от катализатора и мономеров остаток обработан теплым четыреххлористым углеродом, а потом сополимеры переосаждены из ацетоновых растворов гексаном.

Все сополимеры переосаждены трижды и высушены при 50—70° в вакууме (15 мм рт. ст.).

Полученные данные и их обсуждение

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина с ацето-, хлорацето- и трихлорацетонитрилами под действием хлорного олова при 0°, а также с хлорацетонитрилом при 35 и 70° и трихлорацетонитрилом при 35°. Превращения составляют не более 10%. Составы сополимеров определены по содержанию в них азота по методу Дюма. Эти данные приведены на рис. 1, 2 и 3.

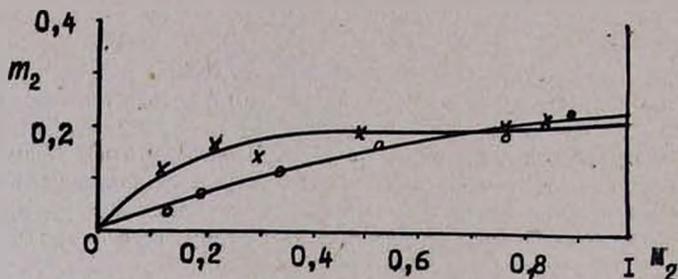


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (M_1) с ацетонитрилом (x) и хлорацетонитрилом (o) в массе при 0°.

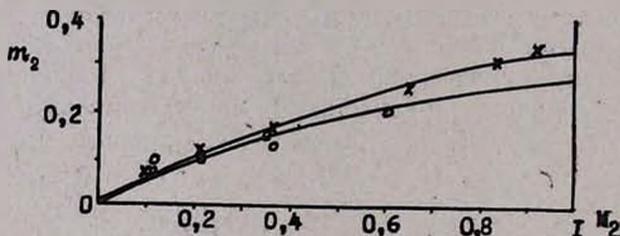
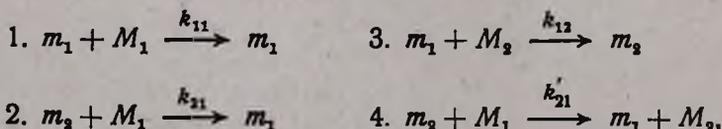


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (M_1) с хлорацетонитрилом в массе при 35 (o) и 70° (x).

Нами было показано [1], что реакции роста цепи при сополимеризации нитрилов с эпоксидами протекают согласно нижеприведенной схеме:



на основе которой выведено следующее уравнение состава сополимера

$$d[M_1]/d[M_2] = m_1/m_2 = 1 + c + (1 + c)r_1s, \quad (1)$$

где

$$c = k'_{21}/k_{11}, \quad r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{и} \quad S = [M_1]/[M_2]$$

Константы уравнения (1) определены графическим способом: m_1/m_2 — прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $(1 + c)r_1$, а отрезок, отсекаемый от оси ординат m_1/m_2 , равен $1 + c$ (рис. 4). Определенные константы (c и r_1) приведены в таблице.

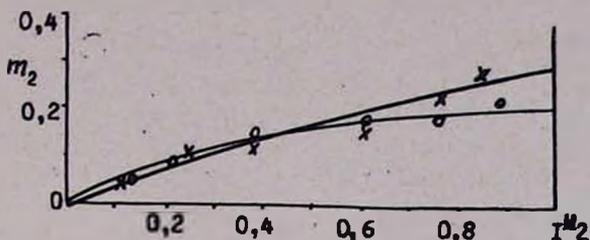


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (M_1) с трихлорацетонитрилом при 0 (o) и 35° (x) в массе.

Кривые зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитанные с использованием уравнения состава сополимера и констант c и r_1 приведены на рис. 1, 2, 3 и сопоставлены с экспериментальными точками.

Таблица
Константы сополимеризации ЭХГ с нитрилами
в массе под действие хлорного олова
(АцН-ацетонитрил, ХАцН-хлорацетонитрил,
ТХАцН-трихлорацетонитрил)

M_2	Температура реакции, °C	c	r_1
АцН	0	2,4	0,1
ХАцН	0	2,0	0,8
"	35	1,6	0,6
"	70	0,9	0,8
ТХАцН	0	2,3	0,60
"	35	1,3	1,00

Как видно из данных таблицы, замена атома водорода ацетонитрила хлором немного уменьшает константу c и немного увеличивает константу r_1 . Уменьшение c объясняется тем, что электроотрицательный хлор ускоряет реакцию нуклеофильного присоединения эпихлоргидрина к нитрильному активному центру по сравнению со скоростью реакции замещения нитрильных концевых единиц растущей цепи. В случае три-

хлорацетонитрила константа c немного больше, чем в случае хлорацетонитрила, ввиду того, что три хлор-заместителя пространственно затрудняют реакцию присоединения эпихлоргидрина к нитрильному активному центру (K_{21} уменьшается) и относительно мало влияют на реакцию замещения.

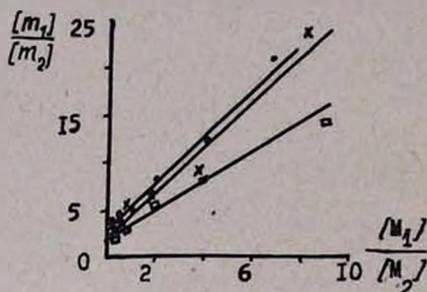


Рис. 4. Зависимость отношения молей эпихлоргидрина к нитрилам в сополимере (m_1/m_2) от этого отношения в смеси мономеров ($[M_1]/[M_2]$) при сополимеризации трихлорацетонитрила при 35° (x), хлорацетонитрила при 0° (●) и 70° (□) с эпихлоргидрином.

Константа r_1 увеличивается, т. к. замещение водорода нитрила хлором уменьшает нуклеофильную реакционную способность нитрилов.

Известно, что константы скорости реакций, а следовательно и константы сополимеризации (c и r_1) зависят от температуры, и если для различных пар мономеров разница энергий активации соответствующих реакций будет различна, тогда сравнение констант при различных температурах может выявить разные закономерности. Поэтому интересно было определить разницу энергий активации, соотношением констант которых определяются значения c и r_1 . С этой целью исследована сополимеризация хлор- и трихлорацетонитрилов с эпихлоргидрином под действием хлорного олова при различных температурах. Используя константы сополимеризации, определенные при различных температурах и принимая уравнение $c = \frac{k'_{21}}{k_{21}} = \frac{A'_{21}}{A_{21}} \exp - \frac{(E'_{21} - E_{21})}{RT}$, графическим способом найдены значения A'_{21}/A_{21} и $E'_{21} - E_{21}$. Разница энергий активации и отношения предэкспоненциальных множителей для пар эпихлоргидрин-хлорацетонитрил и эпихлоргидрин-трихлорацетонитрил в пределах ошибки опыта равна $E'_{21} - E_{21} \approx 1,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $A'_{21}/A_{21} \approx 6,7 \cdot 10^{-2}$, соответственно.

Таким образом, энергия активации реакции замещения (4) нитрильных активных центров молекулами эпихлоргидрина меньше энергии активации реакции присоединения эпихлоргидрина к этому активному центру. Такие же данные получены при исследовании реакции сополимеризации ацето- и бензонитрилов с тетрагидрофураном под действием хлорной сурьмы. Предэкспоненциальный множитель реакции замещения (4) меньше множителя реакции присоединения (2).

ԱՅԵՏՈՆ-, ՔԼՈՐԱՑԵՏՈՆ- և ՏՐԻՔԼՈՐԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ՀԵՏ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
ՄԵՆԱՆԻԶՄՈՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԵԼԻՍ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ և Է. Գ. ԱԼԱՎԵՐԴԻԱՆ

Հետազոտված է համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը ելային խառնուրդի բաղադրությունից էպիքլորհիդրինը ացետոնիտրիլի հետ (0° -ում), բլորացետոնիտրիլի հետ (0 , 35 և 70° -ում) և տրիքլորացետոնիտրիլի հետ (0 և 35° -ում) անագի տետրաքլորիդի ազդեցությամբ զանգվածում համատեղ պոլիմերելիս:

Ստացված արդյունքներից եզրակացված է, որ քլոր տեղակալիչները սրտը շափով մեծացնում են միացման ռեակցիայի արագության հաստատունը տեղակալման ռեակցիայի արագության հաստատունի հետ համեմատած (C հաստատունը փոքրանում է) և փոքրացնում նիտրիլների հարաբերական ակտիվությունը (r_1 հաստատունը մեծանում է):

THE RELATIVE ACTIVITIES OF ACETO-, CHLOROACETO- AND
THREECHLOROACETONITRILES DURING COPOLYMERIZATION
WITH EPICHLOROHYDRINE BY CATIONIC MECHANISM

A. H. DOURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and E. G. ALAVERDIAN

The copolymerization constants have been determined the epichlorohydrine mass copolymerization with acetonitrile, chloroacetonitrile and treechloroacetonitrile in the presence of lead tetrachloride. The influence of hydrogen replacement by chlorine on the reactivity of nitriles has been elucidated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Ф. А. Аракелян, Высокомол. соед., А9, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соед., 8, 1931 (1966).
3. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед., 8, 1321 (1966).

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

IV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ
 ПОЛИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ НЕСКОЛЬКО
 ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ ГРУПП

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

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

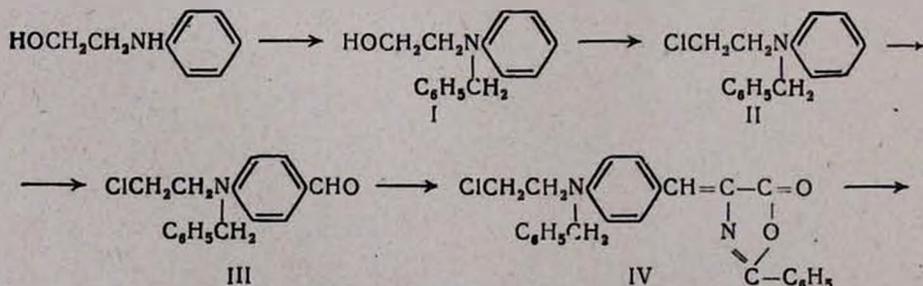
Поступило 19 VII 1972

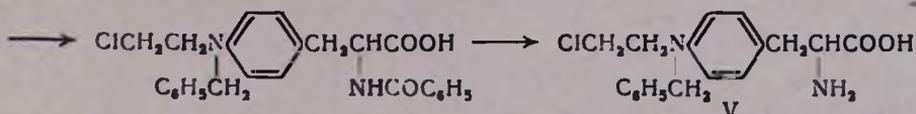
Синтезированы поли-*l*-(*N*-β-хлорэтил-*N*-бензил)амино-DL-фенилаланин, а также полипептиды L-цистина, содержащие на C-концах остатки этиленimina, бис-(β-хлорэтил)аминa, *N,N*-бис-(β-хлорэтил)гидразина, *N,N*-бис-(β-хлорэтил)-*l*-фенилендиаминa или этилового эфира сарколизина. Показано, что все они в отношении асцитной карциномы Эрлиха неактивны. Некоторые из них проявляют умеренную противоопухолевую активность в отношении карциносаркомы Уокера и саркомы 45.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

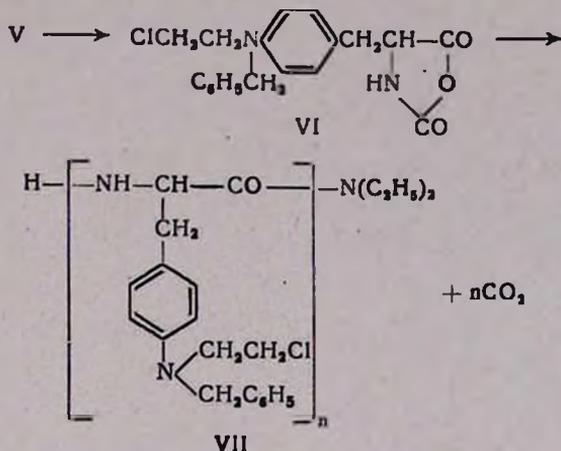
В продолжение ранее начатых работ по получению полипептидов, содержащих на C-конце молекулы цитотоксическую группу [1], в настоящем сообщении описываются синтез и противоопухолевая активность некоторых полипептидов, содержащих в своем составе несколько остатков моно- и бифункциональных алкилирующих аминов. Были синтезированы два вида производных полипептидов: полипептид поли-[*l*-(*N*-β-хлорэтил-*N*-бензил)амино-DL-фенилаланин], все аминокислотные остатки которого содержат β-хлорэтиламинную группировку, и полипептиды L-цистина, содержащие остатки алкилирующих аминов лишь на карбоксильных концах пептидных цепей.

Для получения поли-[*l*-(*N*-β-хлорэтил-*N*-бензил)амино-DL-фенилаланина] предварительно был синтезирован *l*-(*N*-β-хлорэтил-*N*-бензил)амино-DL-фенилаланин (V) по схеме



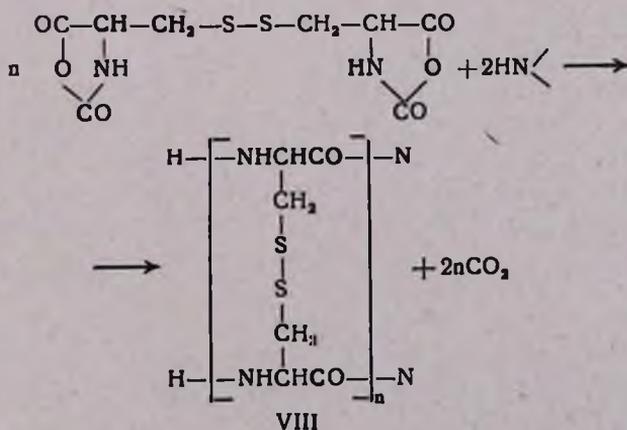


Аминокислота V через N-карбоксиангидрид (VI) превращена в полипептид (VII):



N-Карбоксиангидрид VI получен при пропускании фосгена в суспензию V в тетрагидрофуране, содержащем 4% уксусного ангидрида; полимеризация VI проведена в сухом диоксане с помощью диэтиламина. Определение молекулярного веса VII установило наличие в нем 18 β-хлорэтиламинных групп.

С целью получения поли-L-цистинов, содержащих цитотоксические группы, N,N'-дикарбоксиангидрид L-цистина полимеризован в абс. этилацетате при комнатной температуре в течение нескольких суток в присутствии этиленимина, бис-(β-хлорэтил) амина, N,N-бис-(β-хлорэтил) гидразина, N,N-бис-(β-хлорэтил)-n-фенилендиамина или этилового эфира сарколизина:



При этом, согласно [2], полученные полипептиды L-цистина (VIII) должны содержать в каждой молекуле по несколько цитотоксических групп. ИК спектры подтверждают строение полипептидов. Все препараты при испытании на мышах оказались малотоксичными веществами. LD₁₀₀ при однократном внутривнутрибрюшинном введении составляет 3000—5000 мг/кг. Препараты не угнетают рост асцитной карциномы Эрлиха. В то же время некоторые из них проявляют противоопухолевую активность в отношении саркомы 45 и карциносаркомы Уокера 256 (табл.).

Экспериментальная часть

N-β-Оксиэтил-*N*-бензиламинин (I). Раствор 3 г (0,022 моля) *N*-2-оксиэтиламина, 2,78 г (0,022 моля) хлористого бензила и 1,8 г (0,022 моля) бикарбоната натрия в смеси 25 мл этанола и 15 мл воды кипятят 3 часа. После охлаждения прибавляют 60 мл воды, смесь насыщают хлористым натрием и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и упаривают. Остаток перегоняют в вакууме. Получено 3,55 г (73,7%) бесцветной жидкости с т. кип. 215—225°/17—18 мм; R_f 0,51 (силикагель—гипс, бензол—спирт, 15:1); n_D^{20} 1,6015; d_4^{20} 1,1031; M_{R_D} найдено 70,64, вычислено 69,73; молекулярный вес 227 (масс-спектрометрически).

N-β-Хлорэтил-*N*-бензиламинин (II). К раствору 30 г (0,13 моля) I в 100 мл абс. бензола при охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 20 г (0,13 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора. Смесь перемешивают 20 мин. при комнатной температуре, затем кипятят 1 час. После охлаждения прибавляют ~150 г льда. Бензольный слой отделяют, а водный экстрагируют бензолом. Объединенный бензольный слой сушат сульфатом магния и упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получено 26,2 г (80,2%) II; т. кип. 170—180°/14 мм; R_f 0,9 (силикагель—гипс, пропанол—вода, 7:3). В масс-спектре имеются молекулярные пики с $\frac{m}{e} = 245$ и 247.

n-(*N*-β-Хлорэтил-*N*-бензил)аминобензальдегид (III). К охлажденному раствору 2,45 г (0,016 моля) хлорокиси фосфора в 15 мл диметилформамида при перемешивании прибавляют по каплям охлажденный раствор 4 г (0,016 моля) II в 15 мл диметилформамида. Смесь перемешивают 15 мин. при 5° и 2 часа при 40°, охлаждают до комнатной температуры и выливают на 50 г льда. Выпавший маслянистый осадок экстрагируют эфиром. Выход 2,75 г (61,1%); R_f 0,78 (окись алюминия, пропанол—вода, 7:3). В масс-спектре имеются молекулярные пики $\frac{m}{e} = 273$ и 275.

4-*n*-(*N*-β-Хлорэтил-*N*-бензил)аминобензилиден-2-фенилоксазол-5-он (IV). Раствор 2,75 г (0,01 моля) III, 2 г (0,011 моля) гиппуровой кислоты, 0,82 г (0,01 моля) ацетата натрия и 3,3 мл уксусного ангидрида в:

10 мл абс. бензола перемешивают при нагревании на кипящей водяной бане 3 часа и оставляют на ночь. Выпавший осадок фильтруют, промывают небольшим объемом воды и бензола. Получено 2,4 г (58,4%) желтых кристаллов; т. пл. 134—135° (из бензола); R_f 0,9 (окись алюминия, пропанол — вода, 7:3). Найдено %: С 73,56; Н 5,20; N 6,12; Cl 7,80. $C_{23}H_{21}N_2O_2Cl$. Вычислено %: С 72,02; Н 5,04; N 6,73; Cl 8,59. ИК спектр: ν 1770, 1790 ($CO_{\text{лактол}}$); 1585, 1600, 1610 (C=C); 1650 cm^{-1} (C=N).

n-(*N*- β -Хлорэтил-*N*-бензил)амино-*DL*-фенилаланин (V). К раствору 21 г (0,05 моля) IV в смеси 115 мл уксусной и 230 мл соляной кислот при охлаждении и перемешивании в течение 1 часа прибавляют 45 г цинковой пыли и перемешивают при комнатной температуре еще 2 часа. На следующий день фильтруют, разбавляют двойным количеством воды и к смеси прибавляют насыщенный раствор ацетата натрия до pH 3,5. Образовавшийся маслянистый осадок выделяют, прибавляют к нему 130 мл 25%-ной соляной кислоты, кипятят 3 часа и оставляют на ночь, бензойную кислоту удаляют фильтрованием, фильтрат разбавляют двойным количеством воды, кипятят его с активированным углем и после его охлаждения до 20° прибавляют насыщенный раствор ацетата натрия до pH 3,5. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и спиртом. Выход 6,2 г (38,7%); т. пл. 175—178° (разл.); R_f 0,16 (окись алюминия, пропанол—вода, 7:3). Найдено %: С 63,44; Н 6,10; N 7,94; Cl 11,32. $C_{18}H_{21}N_2ClO_2$. Вычислено %: С 64,96; Н 6,31; N 8,42; Cl 10,67.

N-Карбоксиангидрид *n*-(*N*- β -хлорэтил-*N*-бензил)амино-*DL*-фенилаланина (VI). В суспензию 3,5 г V в 175 мл сухого тетрагидрофурана; содержащего 7 мл уксусного ангидрида, при перемешивании пропускают фосген до растворения основной массы (6 час). Далее через раствор пропускают сухой воздух в течение 1,5 час. и фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме при температуре не выше 50° до ~20 мл объема. Остаток протирают с несколькими порциями абс. петролейного и диэтилового эфира, фильтруют, промывают абс. эфиром. Выход 3,25 г (87,8%), т. пл. 58—60° (разл.). Найдено %: N 7,50; Cl 9,29. $C_{16}H_{19}N_2ClO_3$. Вычислено %: N 7,82; Cl 9,91. ИК спектр: ν 1785, 1855 (CO анг.), 1520 cm^{-1} (амид II).

Полимеризация VI в VII. К отфильтрованному раствору 3 г (0,0084 моля) VI в 60 мл сухого диоксана прибавляют 0,03 мл (0,00028 моля) диэтиламина в 10 мл диоксана и оставляют при комнатной температуре на 6 дней. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток протирают диоксаном, многократно петролейным эфиром, затем водой и сушат. Выход VII 2 г (75,2%), т. пл. 78—80° (разл.). Найдено %: N 8,56; Cl 11,40. $(C_{18}H_{19}N_2ClO)_n$. Вычислено %: N 8,90; Cl 11,29. ИК спектр: ν 1520 (амид II), 1610 (C=C аром.), 1640—1660 cm^{-1} (CO амидн.). Молекулярный вес ~5500 (по аминному азоту методом Ван-Сляйка).

Поли-*L*-цистины, содержащие цитотоксические группы (VIII). К 3%-ному раствору *N,N'*-дикарбоксиангидрида *L*-цистина в сухом этилацетате прибавляют этилацетатный раствор этиленимина, бис-(β -хлор-

Таблица

Полипептиды и их противоопухолевая активность

Полипептид**	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °С	Анализ, %					Противоопухолевая активность, % торможения		
	[A]/[J]	время, сутки			найдено			вычислено*		асциг Эрлиха	карцино-саркома Уокера	саркома 45
			Cl	N	S	N	S					
VII					см. в тексте					не активен	35,7	не активен
VIII $\left[\text{HN} \left\langle \begin{array}{ c } \hline \\ \hline \end{array} \right. \right]$	5:1	4	92	>230	—	14,87	27,67	15,21	28,98	не активен	не активен	не активен
VIII $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CN}_2\text{Cl})_2]$	10:1	2	96	>220	10,02	11,10	23,24	12,85	24,85	не активен	32,6	47,5
VIII $[\text{NH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$	10:1	5	74	>230	9,93	13,28	23,26	14,62	24,48	не активен	73,0	не активен
VIII $\left[\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 \right]$	10:1	2	73	>220	10,02	11,34	22,18	13,15	21,01	не активен	не активен	не активен
VIII $\left[\text{NH}_2-\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 \right]$	5,5:1	5	73	>210	10,84	10,00	15,18	10,90	15,14	не активен	60,0	51,0

* По процентному содержанию найденного хлора, в случае VIII $\left[\text{HN} \left\langle \begin{array}{|c|} \hline | \\ \hline \end{array} \right. \right]$, исходя из [A]/[J].

** В скобках указано вещество, с помощью которого проведена полимеризация N,N'-дикарбоксангирида L-цистина, т. е. вещество, остатки которого входят в состав поли-L-цистина.

этил) амина, *N,N*-бис-(β-хлорэтил) гидразина, *N,N*-бис-(β-хлорэтил)-*p*-фенилендиамин или этилового эфира сарколизина. Колбу закрывают хлоркальциевой трубкой и оставляют при комнатной температуре в течение нескольких дней; выпавший осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом, затем петролейным эфиром и сушат. Мольное соотношение *N,N'*-дикарбоксиангидрида *L*-цистина и инициатора ($[A]/[J]$) время полимеризации, выход, анализ и физико-химические константы приведены в таблице.

ԿՆԵՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

IV. ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԻՏՈՏՈՔՍԻԿ ԽՐՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՊԵՊՏԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ Լ ՆԱԿԱՆՈՒՌՈՒՑՔԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ն. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Լ. ՆԱՄՐՈՅԱՆ, Բ. Տ. ՂԱՐԻՐՋԱՆՅԱՆ Լ Ա. Ա. ՉԱՉՈՅԱՆ

Որպես *l*-լանյութ օգտագործելով *N*-2-օքսիէթիլանիլինը, ազլակտոնային եղանակով սինթեզված է ω -(*N*-2-քլորէթիլ-*N*-բենզիլ)ամինա-DL-ֆենիլալանինը: Ստացված ամինաթթվի վրա ֆոսգեն ազդելով այն փոխարկված է համապատասխան *N*-կարբօքսիանհիդրիդի, իսկ վերջինս դիէթիլամինի օդնությամբ պոլիմերացված է 2-քլորէթիլամին խմբեր պարունակող պոլիպեպտիդի:

L-Ցիստինի *N,N'*-դիկարբօքսիանհիդրիդի պոլիմերացմամբ էթիլենիմինի, բիս-(2-քլորէթիլ)ամինի, *N,N*-բիս-(2-քլորէթիլ)հիդրօզինի, *N,N*-բիս-(2-քլորէթիլ)- ω -ֆենիլենդիամինի կամ սարկոլիզինի էթիլէսթերի ներկայությամբ ստացված են վերջիններիս մնացորդներ պարունակող պոլի-L-ցիստիններ:

Ցույց է տրված, որ Ուոկերի կարցինոսարկոմայի և սարկոմա-45-ի նրկատմամբ նրանցից ոմանց հակաուռուցքային ակտիվությունը ցածր է, իսկ էրլիխի ասցիտային ուռուցքի նկատմամբ ակտիվ չեն:

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

IV. SYNTHESIS OF POLYPEPTIDES CONTAINING SEVERAL CYTOTOXIC GROUPS AND STUDY OF THEIR ANTITUMOUR ACTIVITY

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

Polypeptides containing more than one alkylating amines have been synthesized. Starting with *N*-2-oxyethylaniline, *p*-(*N*-2-chloroethyl-*N*-benzyl) amino-DL-phenylalanine has been synthesized by the azlacton method. Amino-acid produced has been transformed by the action of phosgene into the corresponding *N*-carboxyanhydride, and the latter, by means of diethylamine polymerized into a polypeptide containing 2-chloroethylamine groups. Moreover, through the polymerization of *L*-cystine *N,N'*-dicarboxyanhydride in the presence of ethyleneimine, *bis*-(2-chloroethyl)

amine, *N,N-bis*-(2-chloroethyl)hydrazine, *N,N-bis*-(2-chloroethyl)-*p*-phenylenediamine and the ethyl ester of sarcosine, L-cystine polypeptides, containing fragments of the above-mentioned groups, have been prepared.

It has been shown that some of them possess a low activity on Walker's corcinosarcoma and sarcoma-45, and are not active towards Ehrlich's ascitis tumour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. 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., 26, 135 (1973).
2. H. W. Jones, H. P. Lundgren, J. Am. Chem. Soc., 73, 5465 (1951).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8+546.48+54.128.2+546.171.1

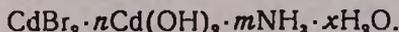
РАСТВОРИМОСТЬ БРОМИСТОГО КАДМИЯ
 В ВОДНОАММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ В ОБЛАСТИ
 КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АММИАКАТОВ

Р. С. МХИТАРЯН, Р. Х. АДАМЯН, А. А. МАНУКЯН и А. М. МЕЛКОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 IV 1971

С целью определения зависимости растворимости $CdBr_2$ от концентрации аммиака и температуры в жидкой фазе нами изучена система $CdBr_2-NH_3-H_2O$ при 15 и 40° в области кристаллизации аммиакатов, в которой аммиак выступает в большинстве случаев как высаливающий агент. Взаимодействие бромистого кадмия с аммиаком в водной среде идет следующим образом: при низких концентрациях аммиака в равновесном растворе кристаллизуются основные соли



В области кристаллизации аммиакатов при 15° кристаллизуются два соединения: $CdBr_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2,2H_2O$ и $CdBr_2 \cdot 5,6NH_3 \cdot H_2O$, при 40° $CdBr_2 \cdot 2NH_3 \cdot 1,4H_2O$ и $CdBr_2 \cdot 5,4NH_3$.

В области кристаллизации диамина с повышением температуры и увеличением концентрации аммиака увеличивается растворимость $CdBr_2$ (табл. 1 и 2). Составы вышеуказанных соединений установлены графически по методу «остатков» Шрейнемакера.

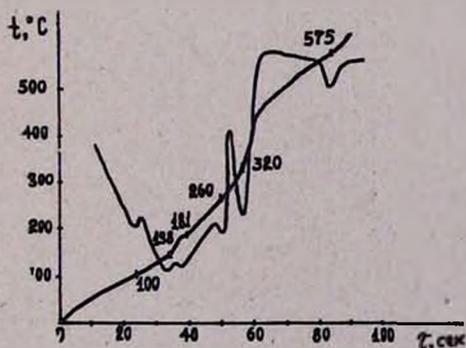


Рис. 1. Кривая нагревания $CdBr_2 \cdot 5,6NH_3 \cdot H_2O$.

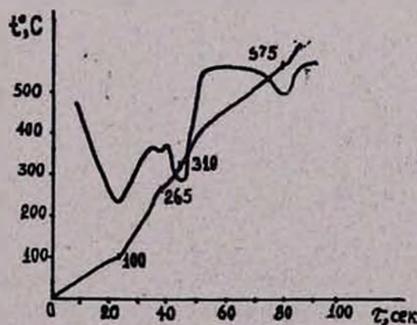


Рис. 2. Кривая нагревания $CdBr_2 \cdot 2NH_3 \cdot 1,4H_2O$.

Таблица 1

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав твердой фазы, вес. %			Твердая фаза
NH ₃	CdBr ₂	H ₂ O	NH ₃	CdBr ₂	H ₂ O	
0,40	2,01	97,59	9,51	75,49	15,00	CdBr ₂ ·2NH ₃ ·2,2H ₂ O
1,10	2,99	95,91	9,22	72,51	18,20	.
1,81	3,75	94,44	9,40	73,48	17,12	.
2,48	2,51	93,01	9,85	78,70	11,45	.
4,11	6,26	89,63	9,35	71,75	18,90	.
5,35	8,01	86,64	9,30	69,00	21,70	.
7,61	9,75	84,64	9,60	72,01	18,39	.
7,85	11,49	80,66	9,70	70,75	19,55	.
8,75	12,01	79,24	9,75	68,01	22,24	.
9,51	13,52	76,97	9,89	72,50	17,11	.
9,95	13,20	76,85	16,20	72,48	11,32	CdBr ₂ ·2NH ₃ ·2,2H ₂ O + + CdBr ₂ ·5,6NH ₃ ·H ₂ O
10,95	12,51	76,54	26,33	65,01	8,66	.
12,10	11,78	76,12	26,01	65,30	10,49	.
14,00	11,01	74,99	25,30	62,01	12,69	.
16,02	9,99	73,99	25,71	60,50	13,79	.
17,91	9,01	72,98	26,50	64,01	9,49	.
20,21	8,02	71,77	26,11	58,75	15,14	.
22,05	6,75	71,20	26,60	61,49	16,91	.
23,96	6,01	70,03	26,70	62,50	10,80	.
25,71	5,01	69,18	27,01	63,00	9,99	.
27,42	3,95	68,13	27,11	57,51	15,38	.
28,81	3,50	67,69	27,31	61,52	11,17	.
29,90	3,41	66,69	27,21	65,51	7,18	.

Таблица 2

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав твердой фазы, вес. %			Твердая фаза
NH ₃	CdBr ₂	H ₂ O	NH ₃	CdBr ₂	H ₂ O	
3,51	7,50	88,99	9,63	75,03	15,34	CdBr ₂ ·2NH ₃ ·1,4H ₂ O
4,38	9,03	86,59	9,03	66,01	24,97	.
5,01	10,12	84,77	9,51	70,50	19,99	.
6,51	12,01	81,48	9,50	68,01	22,49	.
7,49	14,02	78,49	9,69	65,50	24,81	.
8,88	17,51	73,61	10,00	71,20	18,80	.
9,64	19,50	70,86	10,13	68,50	21,37	.
10,38	21,51	69,11	10,24	66,01	23,75	.
11,01	23,49	65,40	10,27	81,83	7,90	.
11,50	24,50	64,00	16,51	76,01	7,48	CdBr ₂ ·2NH ₃ ·1,4H ₂ O + + CdBr ₂ ·5,4NH ₃ CdBr ₂ ·5,4NH ₃
12,04	22,51	65,45	23,88	69,50	6,62	.
13,01	20,52	66,47	33,75	68,00	8,25	.
14,09	18,61	67,50	23,01	63,01	13,98	.
15,75	16,01	68,24	23,62	64,50	11,88	.
16,88	13,51	69,61	23,39	61,01	15,60	.
18,12	11,01	70,87	24,38	67,00	8,62	.
19,12	9,50	71,38	24,12	62,50	13,38	.
20,01	9,01	70,98	25,01	71,40	5,50	.

Исследовалась термическая устойчивость полученных пентаамино- и диаминобромидов кадмия (рис. 1 и 2). Установлено, что разложение аммиакатов происходит ступенчато. На кривой нагревания CdBr₂·5,6NH₃·H₂O имеются 6 эндотермических эффектов. На первой точке

перегиба удаляются вода и 0,6 мол. аммиака, на второй, третьей и четвертой точках—еще три мол. аммиака, на пятой получается чистый моноамин, шестая точка совпадает с температурой плавления CdBr_2 .

На кривой нагревания $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$ имеется 4 эффекта: первый отвечает удалению воды, второй—одной молекулы аммиака, третий—получению чистого моноамина, четвертый—плавлению CdBr_2 .

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. С. БОШНЯКОВ, К. Н. НАЗАР и С. В. САЯДЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимеров (Ереван)

Поступило 19 VI 1972

О полимеризации хлоропрена под влиянием различных комплексов имеются только краткие упоминания [1—4]. Систематические исследования в этой области в литературе отсутствуют. Процесс полимеризации в присутствии литийорганических соединений и их комплексов с литийгалогенидами объясняется ионным механизмом [2,3]. Существуют предположения о свободнорадикальном механизме полимеризации под влиянием алюминийорганических комплексов [5].

Нами изучена полимеризация хлоропрена в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$ в бензоле и *n*-гептане.

Экспериментальная часть

Хлоропрен очищали по методике, описанной в [2]. Бензол и *n*-гептан после сушки в течение нескольких дней кипятили над металлическим натрием и перегоняли дважды. Триэтилалюминий (товарный продукт) в работе использовали без дополнительной очистки. Четыреххлористый титан перед употреблением перегоняли.

Полимеризацию проводили в колбе, снабженной трубкой для подачи сухого, очищенного от кислорода азота, термометром, мешалкой и обратным холодильником с отводом. По окончании полимеризации полимер выделяли этиловым спиртом.

С целью полимеризации в бензоле изучено влияние соотношения Al/Ti и температуры на скорость полимеризации и на средние молекулярные веса полимеров. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметром Уббеллоде при 25° в бензоле.

Результаты опытов и их обсуждение

Влияние соотношения Al/Ti . Как видно из рис. 1, увеличение соотношения алюминиевого компонента катализатора к титановому приводит к возрастанию скорости полимеризации и уменьшению молекулярного веса полимера. По-видимому, увеличение концентрации $TiCl_4$ по отноше-

нию к $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ является причиной увеличения необратимой гибели активных центров.

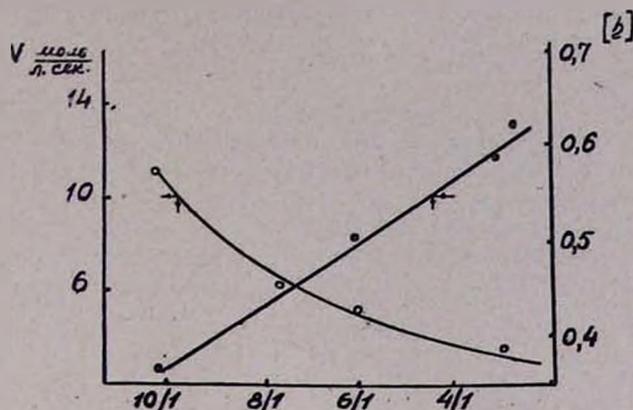


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации в бензоле и характеристической вязкости растворов полимеров от соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$. Концентрация мономера = $5,45$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при 30° .

Влияние температуры (рис. 2). Повышение температуры с 15 до 50° обуславливает уменьшение молекулярных весов полимеров и увеличение степени конверсии мономера приблизительно в 2 раза.

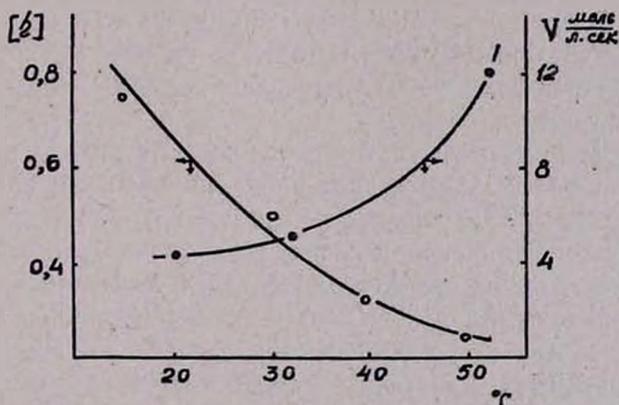


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации в бензоле и характеристической вязкости растворов полимеров от температуры полимеризации. Концентрация мономера = $5,45$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 6$.

Влияние добавок (см. табл.). Добавление к полимеризующейся системе ингибиторов радикальной полимеризации приводит к резкому уменьшению скорости полимеризации, а четыреххлористого углерода — к увеличению скорости полимеризации приблизительно в 4 раза и к

уменьшению молекулярного веса полимера. Радикалы трихлорметила, образующиеся за счет взаимодействия между комплексом алкилтитана и CCl_4 [2], по-видимому, являются причиной увеличения скорости полимеризации.

Таблица

Влияние добавок N-нитрозодифениламина (НДФА), *p*-нитрозодиметиланилина (НДМА) и четыреххлористого углерода на полимеризацию хлоропрена в растворе $[TiCl_4]=6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Al(C_2H_5)_2/TiCl_4=6$, концентрация добавок = 0,1 мол. %, время полимеризации 5 час. при 30°

Растворитель	Добавка	Выход поли- мера, %	Вязкость ра- створа поли- мера, [η]	Содержание хлора в по- лимере, %
Бензол	—	5	0,5	37,5
	CCl_4	18	0,3	—
	НДФМ	0,1	—	—
	НДМА	0	—	—
<i>n</i> -гептан	—	30	Полимеры, нерастворимые в бензоле	35,0
	CCl_4	30		—
	НДФА	0,5		—
	НДМА	0		—

Совершенно по иному протекает полимеризация в растворе *n*-гептана—с большой скоростью и с выделением по ходу процесса хлористого водорода. При этом образуются полимеры, нерастворимые в бензоле. Добавление CCl_4 не привело к получению растворимого полимера. Радикальные ингибиторы НДФА и НДМА так же, как и в случае бензола в качестве растворителя, резко уменьшают скорость полимеризации или полностью обрывают ее.

На основании этих результатов можно сделать предположение о свободнорадикальном механизме полимеризации хлоропрена в бензоле и *n*-гептане под влиянием триэтилалюминия и четыреххлористого титана. Это предположение согласуется с выводами других исследователей. Так, на свободнорадикальный механизм полимеризации хлоропрена в присутствии $Ti(OBu)_4$ —алюминийалкилхлорида указывается в работе Ямазаки и Камбара [5]. Керном и Хурстом [6] показано, что реакция между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном протекает с образованием свободных радикалов.

Образование в бензоле и *n*-гептане полимеров различной структуры можно объяснить существенным влиянием природы растворителя на характер полимеризации. По-видимому, в *n*-гептане образуется полимер структуры 1,2-звеньев. Такие полимеры неустойчивы и легко отщепляют хлористый водород. При этом происходит структурирование полимера и переход его в нерастворимое состояние.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Л. Ерусалимский, А. В. Меркурьева, Н. П. Байкова, Высокомол. соед., А3, 798 (1961).
2. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, Высокомол. соед., А6, 1291 (1964).
3. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-Заде, ДАН СССР, 189, 114 (1966).
4. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомол. соед., А9, 851 (1967).
5. N. Yamazaki, S. Kambara, J. Polymer. Sci., C1, № 22, 75 (1968).
6. R. J. Kern, H. G. Hurst, J. Polymer. Sci., 44, 272 (1960).
7. А. В. Ангелова, Ю. Л. Спириш, Р. Е. Ковальчук, Высокомол. соед., 12, 2703 (1970).

Ըճգիտմունք և Ֆիզիկական Բիմիա

- Բեյլերյան Ն. Մ., Ավագյան Ա. Կ., **Չարիկյան Հ. Հ.** — Դիֆթիլամինաէթանոլի ազդեցութիւնը վիճիլացեալաւոր ազոտոկարգաթթվի դիմիտրիլով հարուցված պոլիմերացման կինետիկայի վրա 619
- Չարիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Քեմիլոմիտիտի սինթեզի մեթոդով բենզոլի միջալայրում մի քանի ամինների դիցիլոնիտիլիզացիոնի կարգումն առով (ԴՅՀԳԿ) օքսիդացման կինետիկայի և այդ համակարգում հալելու թնկերի ազդեցութեամբ բիջից սաղիկալաների ելքի ուսումնասիրութիւն 623

Անօրգանական և անօրգանական Բիմիա

- Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Դ., Սայամյան Է. Ա., Գյունաշյան Ա. Պ., Հովհաննիսյան Է. Բ. — 20°C-ում Na^+ , K^+/SiO_3 , PO_4^{3-} —H₂O փոխադարձ սխտեմի լուծելիութիւնը 632
- Կոստանյան Կ. Ա., Հակոբյան Ա. Ջ., Շեյալով Լ. Մ., Տաւալով Յու. Պ., Բաբայան Ս. Ա. — Մի քանի զերմանատային ապակիների իւր սպեկտրները և ռենտգենահառուցվածքային անալիզը 638
- Քառայան Վ. Մ., Քարիմյան Ն. Ս. — Թիագիւնային շարքի հիմնային ներկայնութեան Hg(II) էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման ընտրողականութեան հարցի մասին 643

Օրգանական Բիմիա

- Բաղանյան Շ. Հ., Մխարարյան Գ. Ռ. — Չհազեցած միացութիւնների ռեակցիաները: VIII. Ֆուկսիլոնալ տեղակալված ացետիլենային կարբինոյները սիզմատրոպ վերախմբավորումների ռեակցիաներում 649
- Խաչատրյան Ռ. Հ., Այվազովա Ռ. Հ., Իճեիկյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային աղերի բնագավառում: α-Տեղակալված α,β-չհազեցած խմբի մասնակցութեամբ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիա 654
- Ավետիսյան Ա. Ա., Մանգասարյան Մ. Ա., Դանդայան Մ. Տ., Մացոյան Ս. Գ. — Հետազոտութիւններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: XI. 3-Ացետիլ-Δ³-բուտանոլիդների ռեակցիան առջնային ամինների հետ 659
- Մեքրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Եղիկյան Մ. Կ., Դանդայան Մ. Տ. — Տետրահիդրոֆուրանի նոր անոնցյալներ: β-Ֆլորոտետրահիդրոֆուրիլ-ըլորիդոտիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի սինթեզ և նրա քիմիական փոխարկումները 663
- Պիրջանով Լ. Շ., Աղեկյան Ա. Ա., Պապայան Լ. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Իզոբրետիլի անոնցյալներ: IX. N-Տեղակալված 1-մեթիլ-6,7-դիմեթոքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոբրետիլիներ և նրանց չօդակալորված համանմանները 667
- Մնջոյան Հ. Լ., Դաւթիանյան Ջ. Հ. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: XI. N-պ-Ալկոքսիբենզոլիլիզիլիներ, նրանց էթիլ և β-դիմեթիլամինաէթիլէսթերների սինթեզ 676
- Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Ալավերդյան Է. Գ. — Ացետո-, քլորացետո- և օրիքլորացետոնիտրիլների հարաբերական ակտիվութիւնները էպիքլորհիդրիլի հետ կապիտային մեխանիզմով համատեղ պոլիմերիլիս 681
- Աղաջանյան Յ. Ս., Համբարյան Կ. Լ., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Գալոյան Ա. Ա. — Կենսաբանական ակտիվ պոլիմերներ: IV. Մի քանի ցիտոտոքսիկ խմբեր պարունակող պոլիպեպտիդների սինթեզ և հակաուսուցքային ակտիվութեան ուսումնասիրութիւն 686

Միիրարյան Ռ. Ս., Աղամյան Ռ. Ն., Մանուկյան Ա. Ա., Մելրոնյան Ա. Մ. — Կադ- միումի բրոմիդի իզոթերմիկ լուծեցիկութունը ամիակի ջրային լուծույ- թում, ամիակաանների բյուրեղացման մարդում	881
Բոշնյակով Ի. Մ., Նապար Գ. Ն., Սայադյան Ս. Վ. — Ֆլորոպրենի պոլիմերացումը կոմպլեքսային կառավարման մեթոդով	888

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Бейлерян Н. М., Авакян А. К., Чалтыкян О. А. — Влияние диэтилами- ноэтанола на кинетику полимеризации винилацетата, инициированной динитрилом азонзомасляной кислоты	619
Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Изучение окисления некоторых аминов дициклогексилпероксикарбонатом в бензоле хемиллюминесцентным методом и влияние добавок на выход радикалов из клетки	625

Неорганическая и аналитическая химия

Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Саямян Э. А., Гюнашян А. П., Оганесян Э. Б. — Растворимость во взаимной системе Na^+ , K^+/SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} — H_2O при 20°C	632
Костаян К. А., Акопян А. Д., Шевяков А. М., Тарлаков Ю. П., Бабаян С. А. — ИК спектры и рентгенофазовый анализ некоторых германат- ных стекол	638
Тараян В. М., Каримян Н. С. — Об избирательности экстракционно-фото- метрического определения ртути (II) основными красителями тиази- нового ряда	643

Органическая химия

Бадаян Ш. О., Мхитарян Г. Р. — Реакции непредельных соединений. VIII. Функционально замещенные ацетиленовые карбинолы в реакциях сиг- матропных перегруппировок	649
Хачатрян Р. А., Айвазова Р. А., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т. — Иссле- дования в области аминов и аммониевых соединений. Реакция пере- группировки-расщепления с участием α -замещенной α, β -непредельной группы	654
Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Дангян М. Т., Мацоян С. Г. — Иссле- дования в области ненасыщенных лактонов. XI. Взаимодействие 3-аце- тил- Δ^2 -бутенолидов с первичными аминами	659
Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Егикян М. Г., Дангян М. Т. — Новые производные тетрагидрофурана. Синтез β -хлортетрагидрофурил- γ -хлор- кротилацетоуксусного эфира и его превращения	663
Пирджанов Л. Ш., Агекян А. А., Папаян Л. С., Маркарян Э. А. — Произ- водные пизохинолина. IX. N-Замещенные 1-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4- тетрагидроизохинолины и их незамкнутые аналоги	667
Миндзоян О. Л., Далоглянян Д. А. — Аминокислоты и пептиды. XI. Синтез N-п-алкоксибензонилглицинов, их этиловых и β -диметиламиноэтиловых эфиров	679

<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Алавердян Э. Г.</i> — Относительные активности ацето-, хлорацето- и трихлорацетонитрилов при сополимеризации с эпихлоргидрином по катионному механизму	681
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А.</i> — Биологически активные полимеры. IV. Синтез и изучение противоопухолевой активности полипептидов, содержащих несколько цитотоксических групп	686

Краткие сообщения

<i>Мхитарян Р. С., Адамян Р. Х., Манукян А. А., Мелконян А. М.</i> — Растворимость бромистого кадмия в водноаммиачных растворах в области кристаллизации аммиаатов	693
<i>Бошняков И. С., Назар К. Н., Саядян С. В.</i> — Полимеризация хлоропрена в присутствии комплексных катализаторов	696

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Beylerian N. M., Avakian A. K., Chaltykian H. H.</i> — The Action of Diethylaminoethanol on the Kinetics of Bulk Polymerization of Vinyl Acetate Initiated by Aso-bis-isobutyronitrile	619
<i>Chaltikyan R. H., Beylerian N. M.</i> — The Study of the Oxidation of Some Amines by Dicyclohexylperoxidicarbonate (DCHPC) in Benzene Solutions by Chemiluminescence Method in the Presence of Different Additives	625

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Manvellan M. G., Galstian V. D., Sayamian E. A., Gyunashian A. P., Hovhanissian E. B.</i> — Solubility Diagram of the Na^+ , K^+ / SiO_3 — PO_4^{3-} — H_2O Quaternary System at 20°C	632
<i>Kostanian K. A., Hakopian A. J., Shevlakov A. M., Tarlakov Yu. P., Babayan S. A.</i> — IR Spectroscopic and X-Ray Analysis of Some Germanium Glasses	638
<i>Tarayan V. M., Karimian N. S.</i> — On the Extractive-Photometric Determination of Mercury(II) with Methylene Blue, Azour II and Methylene Green	643

Organic Chemistry

<i>Badanian Sh. H., Mkhitarian G. R.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. VIII. Functionally Substituted Acetylenic Corbinols in Sigmatropic Rearrangement Reactions	649
<i>Khachatryan R. H., Atvasova R. H., Injikian M. H., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. The Rearrangement-Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing an α -Substituted α,β -Unsaturated Group	654
<i>Avetissian A. A., Mangassarian Tz. A., Danghian M. T., Matzoyan S. G.</i> — Studies on Unsaturated Lactones. XI. Interaction of 3-Acetyl- Δ^2 -butenolides with Primary Amines	659
<i>Mesrobian E. G., Hambartsumian G. B., Eghikyan M. G., Danghian M. T.</i> — New Tetrahydrofuran Derivatives. The Synthesis of Ethyl Ester of β -Chlorotetrahydrofuryl- γ -chlorokrotylacetacetic Acid and Its Transformations	663

<i>Pirjanov L. Sh., Agheklan A. A., Papayan L. S., Markartan E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. IX. N-Substituted-1-Methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogues	667
<i>Mnjoyan H. L., Daloghlantian J. H.</i> — Aminoacids and Peptides. XI. Synthesis of N- <i>p</i> -Alkoxybenzoylglycines and Their Ethyl- and 3-Dimethylaminoethyl Esters	675
<i>Dourgartan A. H., Arakeltan R. H., Alaverdian E. G.</i> — The Relative Activities of Aceto-, Chloroaceto- and Trichloroacetonitriles During Copolymerization with Epichlorohydrine by Cationic Mechanism	681
<i>Aghajantian Ts. E., Hamboyan K. L., Gharibjantian B. T., Chachoyan A. A.</i> — Biologically Active Polymers. IV. Synthesis of Polypeptides Containing Several Cytotoxic Groups and Study of Their Antitumour Activity . .	686

Short Communications

<i>Mkhitarian R. S., Adamian R. Kh., Manoukian A. A., Melkonian A. M.</i> — The Solubility of Cadmium Bromide in Water-Ammonia Solutions in the Region of the Crystallization of the Ammalates	693
<i>Boshniakov G. S., Nazar N. K., Sayadian S. V.</i> — The Polymerization of Chloroprene in the Presence of Complex Catalytic Systems	696