

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*գլխ. խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան, Զ. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Յեր-Դանիելյան (*պատ. թարգմանիչ*), Տ. Վ. Գրմաշյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, 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),

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+678.71+54—12

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С РАЗРЫВОМ (ПЦР)
 НА СРЕДНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
 ПОЛИМЕРА

А. А. ШАГИНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
 Поступило 4 I 1972

Применением статистических методов расчета изучены изменения молекулярновесового распределения (МВР) и средних степеней полимеризации при механизмах ионной полимеризации с наличием реакций роста цепи и ПЦР.

Рис. 7, библиографических ссылок 5.

По механизму с наличием реакции ПЦР протекает катионная и анионная полимеризация целого ряда мономеров, приводящих к образованию макромолекул, содержащих гетероатом в цепи [1,2].

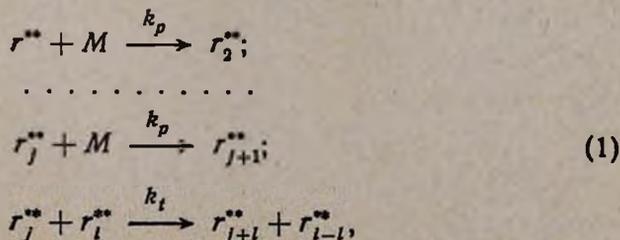
В работе при помощи статистического метода расчета, изложенного в [3], получены закономерности изменения МВР и средних степеней полимеризации полимеров, полученных: а) при механизме с наличием реакции роста цепи и ПЦР; б) при механизме с наличием ПЦР в готовом полимере.

Рассматриваемая задача ранее частично была проанализирована на ЭВМ [4].

Механизм с наличием реакции роста цепи и ПЦР

Для упрощения предположим, что оба конца макроиона являются активными (r^{**}).

Процесс ионной полимеризации с ПЦР протекает по механизму



где M и r_j^{**} — текущая концентрация мономера, а также макроионов длины j , k_p и k_t — константы элементарных актов роста и ПЦР. В этом случае вероятность роста макроиона, инициированного в начале процесса до длины j , имеет вид

$$W_{j1}(0, q) = \rho(0, q) \frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}, \quad (2)$$

где $\rho(0, q)$ и $\frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}$ — соответственно вероятности того, что в среднем макроион, инициированный в начале процесса, не подвергнется реакции ПЦР и дорастет до j , $\bar{J}(0, q)$ — средняя длина макроиона при выходе q .

На основании (2) для концентрации макроионов длины j , инициированных в начале процесса и не участвовавших в реакции ПЦР, получим

$$r_{j1}^{**} = r_0 W_{j1}(0, q) = r_0 \rho(0, q) \frac{[\bar{J}(0, q)]^j}{j!} e^{-\bar{J}(0, q)}. \quad (3)$$

Для нахождения вероятности того (U_j), что макроион за счет участия в элементарном акте ПЦР станет длины j , воспользуемся уравнением для ПЦР в стационарном состоянии, выведенном в работе [5]:

$$U_j (\bar{J} + 1) - \sum_{k=1}^j \sum_{l=1}^{j-k} U_k U_l + 1 = 0, \quad (4)$$

где $U_j = \frac{r_{j2}^{**}}{r_0}$, r_{j2}^{**} — концентрация макроионов длины j , образовавшихся непосредственно за счет ПЦР, \bar{J} — средняя длина макроионов.

Как легко убедиться, решением системы (4) является функция

$$U_j = \frac{1}{j} \left(1 + \frac{1}{j} \right)^{-j}. \quad (5)$$

Вероятность того, что макроион, принимавший участие в элементарном акте ПЦР в интервале выходов от ξ до q , имеет длину j , есть

$$W_{j2}(\xi, q) = [1 - \rho(\xi, q)] U_j(q), \quad (6)$$

где $1 - \rho(\xi, q)$ — вероятность того, что в среднем макроион в интервале выходов от ξ до q принимал участие в реакции ПЦР.

Предположим, что при выходе ξ в единице объема в реакции ПЦР принимало участие $dr_{j2}^{**}(\xi)$ макроионов. Тогда концентрация их длины j будет

$$dr_{j2}^{**}(\xi, q) = [1 - \rho(\xi, q)] U_j(q) dr_{j2}^{**}(\xi). \quad (7)$$

Выражение для общей концентрации макроионов, доросших в интервале выходов от 0 до q длины j за счет реакции ПЦР, получим интегрированием (7):

$$r_{j2}^{**} = U_j(q) \int_0^{r^{**}(q)} [1 - \rho(\xi, q)] dr^{**}(\xi). \quad (8)$$

Выражение вероятности того, что макроион, принимавший участие до выхода ξ в акте ПЦР, а в интервале выходов от ξ до q только в акте роста, будет иметь длину j , есть

$$W_{j3} = \sum_{l=1}^{j-1} U_{j-l}(\xi) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} \rho(\xi, q), \quad (9)$$

где $U_{j-l}(\xi) \rho(\xi, q) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)}$ — вероятность того, что $j-l$ мерный макроион, образовавшийся за счет ПЦР при выходе ξ , станет длины j за счет чистого роста. $\frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)}$ — вероятность того, что макроион в интервале выходов от ξ до q присоединит к активному концу l мономерных звеньев. $\bar{J}(\xi, q)$ — средняя длина макромолекулы, росшей в интервале выходов от ξ до q .

Если в узком интервале выходов от ξ до $\xi + d\xi$ в единице объема системы в реакции ПЦР принимало участие $dr^{**}(\xi)$ макроионов, то число их длины j при q и чистом росте в интервале от ξ до q будет

$$dr_{j3}^{**} = W_{j3} dr^{**}(\xi) = \rho(\xi, q) \sum_{l=1}^{j-1} U_{j-l}(\xi) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} dr^{**}(\xi). \quad (10)$$

Общую концентрацию макроионов указанного типа длины j получим интегрированием (10):

$$r_{j3}^{**} = \int_0^{r^{**}(q)} \rho(\xi, q) \sum_{l=1}^{j-1} U_{j-l}(\xi) \frac{[\bar{J}(\xi, q)]^l}{l!} e^{-\bar{J}(\xi, q)} dr^{**}(\xi). \quad (11)$$

Так как в рассматриваемом процессе полимеризации отсутствует обрыв макроионов, то для средней длины макромолекулы, росшей в интервале выходов от ξ до q , имеем

$$\bar{J}(\xi, q) = \frac{\bar{M}_0}{r_0} (q - \xi). \quad (12)$$

Вероятность того, что макроион не примет участия в реакции ПЦР в интервале выходов от ξ до q есть

$$\rho(\xi, q) = \frac{r_0 - r^{**}(\xi, q)}{r_0}, \quad (13)$$

где $r^{**}(\xi, q)$ — концентрация макроионов, принимавших участие в реакции ПЦР в интервале выходов от ξ до q .

Для нахождения величины $r^{**}(\xi, q)$ на основании схемы (1) напишем уравнения для скоростей изменения концентраций мономера, а также макроионов, принимавших участие в реакции ПЦР:

$$\frac{dr^{**}}{dt} = 4k_t(r_0 - r^{**})(M_0 - M) \quad (14)$$

$$\frac{dM}{dt} = -2k_p r_0 M, \quad (15)$$

где $r_0 - r^{**}$ — концентрация макроионов, не принимавших участия в реакции ПЦР, $M_0 - M$ — концентрация мест атаки макроионов.

Решая совместно уравнения (14) и (15), получим:

$$r^{**}(0) = 0;$$

$$r^{**}(q) = r_0 [1 - (1 - q)^\Phi e^{\Phi q}]; \quad (16)$$

$$r^{**}(\xi, q) = r_0 \left[1 - \left(\frac{1 - q}{1 - \xi} \right)^\Phi e^{\Phi(q - \xi)} \right],$$

где $\Phi = 2 \frac{k_t M_0}{k_p r_0}$.

Подставляя значения $U_j(\xi)$, $\bar{j}(\xi, q)$, $\rho(\xi, q)$ и $r^{**}(\xi, q)$ из уравнений (5), (12), (13) и (16) в уравнения (3), (8) и (11), для концентрации макроионов длины j получим выражения:

$$r_{j1}^{**} = r_0 (1 - q)^\Phi e^{\Phi} \frac{\left(\frac{M_0}{r_0} q \right)^j}{j!} e^{-\frac{M_0}{r_0} q}; \quad (17)$$

$$r_{j2}^{**} = \frac{r_0^2}{M_0} \left(1 + \frac{r_0}{M_0 q} \right)^{-j} \frac{1 - (1 - q)^\Phi e^{\Phi q} + \Phi (1 - q)^\Phi e^{\Phi q} [\ln(1 - q) + q]}{q}; \quad (18)$$

$$r_{j3}^{**} = \Phi \frac{r_0^2}{M_0} (1 - q)^\Phi e^{\Phi q} \int_0^q (1 - \xi)^{-1} \sum_{l=1}^{j-1} \left(1 + \frac{r_0}{M_0 \xi} \right)^{-(j-l)} \times \\ \times \frac{\left[\frac{M_0}{r_0} (q - \xi) \right]^l}{l!} e^{-\frac{M_0}{r_0} (q - \xi)} d\xi. \quad (19)$$

Кривые функции числового (r_{j1}^{**} , r_{j2}^{**} , r_{j3}^{**}) и весового ($j(r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})$) распределения для разных значений $\Phi = 2 \frac{M_0 k_t}{r_0 k_p}$ при разных глубинах превращения приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, полимер, полученный при механизме с ПЦР, имея при малых глубинах полимеризации узкое мономодальное распределение, в конце процесса имеет наиболее вероятное экспоненциальное распределение, обусловленное участием всего полимера в реакции ПЦР.

С увеличением Φ экспоненциальное распределение достигается уже при малых глубинах полимеризации.

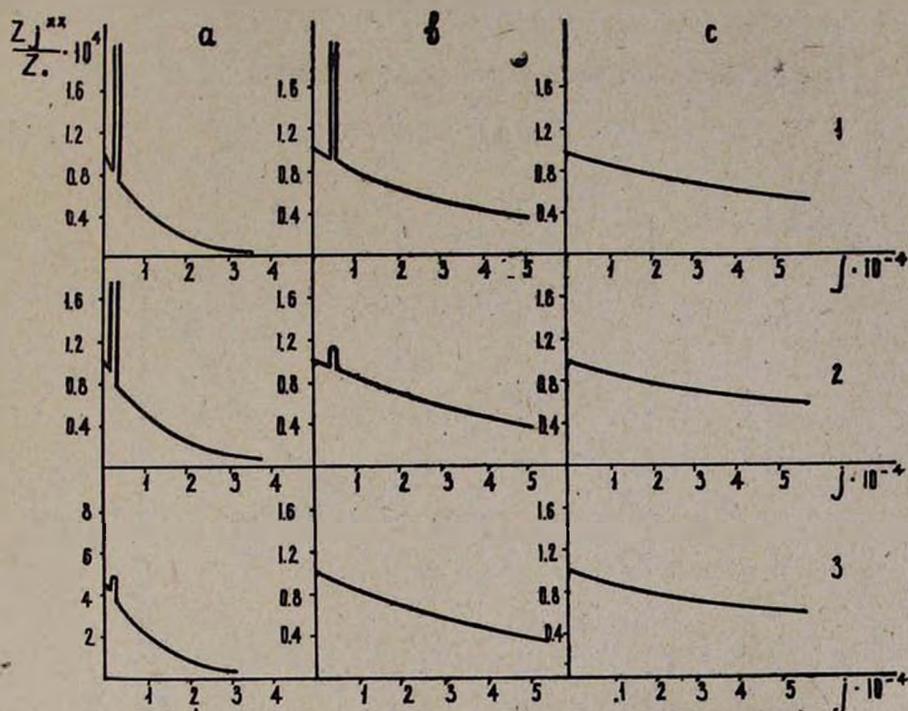


Рис. 1. Кривые зависимости числового распределения полимера от выхода: 1 — $\Phi = 2k$, $M_0/k_p r_0 = 50$; 2 — $\Phi = 70$; 3 — $\Phi = 2500$. а. $q = 0,1$; б. $q = 0,5$; в. $q = 1,0$. $M_0/r_0 = 10^4$.

На основании (17), (18) и (19) выведем уравнения для среднечисловой и средневесовой степеней полимеризации:

$$\bar{j}_n = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}{\sum_{j=1}^{\infty} (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}; \quad \bar{j}_w = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}{\sum_{j=1}^{\infty} j (r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} + r_{j3}^{**})}. \quad (20)$$

Подставляя значения r_{j1}^{**} , r_{j2}^{**} и r_{j3}^{**} из (17), (18) и (19) в (20), получим:

$$\bar{j} = \frac{M_0}{r_0} q; \quad (21)$$

$$\bar{j}_w = 2 \frac{M_0}{r_0} q + \frac{M_0}{r_0} \Phi (1-q)^{\Phi} e^{\Phi q} \left[\frac{q}{\Phi} + \frac{q^2-1}{q} \ln(1-q) + \frac{3}{2} q^2 - \frac{q}{2} + 1 \right]. \quad (22)$$

Как видно из формул (21) и (22), при отсутствии реакции ПЦР ($\Phi = 0$)

$$\bar{j}_w = \bar{j}_n = \frac{M_0}{r_0} q. \quad (23)$$

При интенсивном протекании реакции ПЦР

$$\bar{j}_w = 2\bar{j}_n = 2 \frac{M_0}{r_0} q. \quad (24)$$

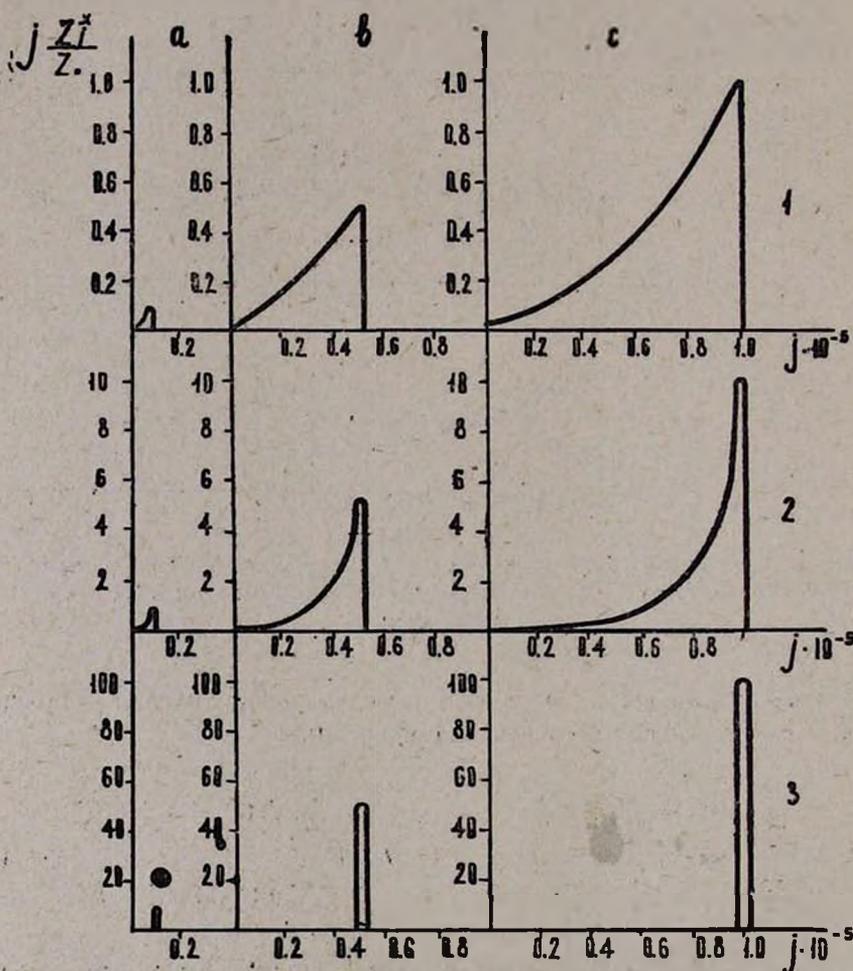


Рис. 2. Кривые зависимости весового распределения полимера от выхода: 1 — $\Phi = 2k_t M_0 / k_p r_0 = 50$; 2 — $\Phi = 70$; 3 — $\Phi = 2500$. а. $q = 0,1$; б. $q = 0,5$; в. $q = 1,0$. $M_0 / r_0 = 10^4$.

Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации \bar{j}_w и отношения \bar{j}_w / \bar{j}_n от выхода полимера для разных значений $\Phi = 2 \frac{k_t M_0}{k_p r_0}$ приведены на рис. 3 и 4.

Как видно из формулы (21), среднечисловая степень полимеризации \bar{J}_n растет линейно с выходом полимера и не зависит от отношения k_t/k_p .

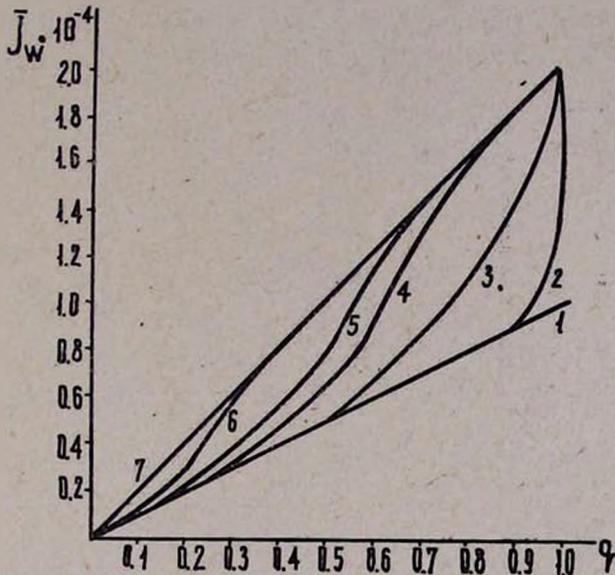


Рис. 3. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от выхода полимера: 1— $\Phi=2k_t, M_0/k_p r_0=0$; 2— $\Phi=0,1$, 3— $\Phi=1,0$; 4— $\Phi=5$; 5— $\Phi=10$; 6— $\Phi=50$; 7— $\Phi=100$. $M_0/r_0=10^4$.

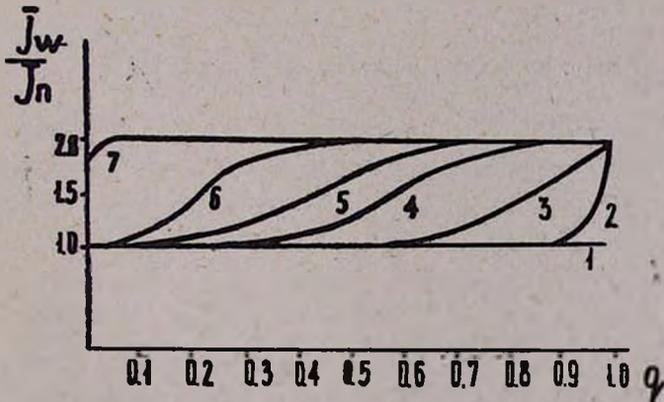


Рис. 4. Кривые зависимости отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисловой от выхода полимера: 1— $\Phi=2k_t, M_0/k_p r_0=0$; 2— $\Phi=0,1$; 3— $\Phi=1$; 4— $\Phi=5$; 5— $\Phi=10$; 6— $\Phi=50$; 7— $\Phi=100$. $M_0/r_0=10^4$.

Как видно из рис. 3, кривые зависимости $\bar{J}_w(q)$ в ходе полимеризации переходят из формы $\frac{M_0}{r_0}q$, характерной для полимеризации

без реакции ПЦР, в форму $2 \frac{M_0}{r_0} q$, характерную для полимеризации с интенсивным протеканием реакции ПЦР. Как видно из рис. 5, отношение \bar{J}_w/\bar{J}_n с увеличением выхода и Φ переходит от значения 1 к 2. Эти данные хорошо согласуются с кривыми МВР, приведенными на рис. 1 и 2.

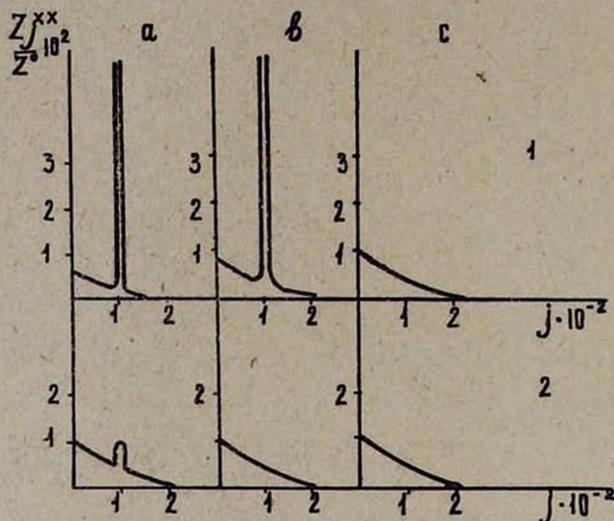
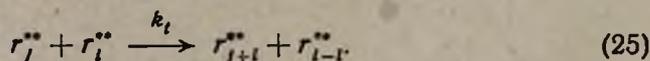


Рис. 5. Кривые зависимости числового распределения полимера от времени: 1 — $k_t = 0,1/4r_0 \bar{J}$; 2 — $k_t = 1/4r_0 \bar{J}$.
а. $t=1$; б. $t=2$; в. $t=6$.

Механизм с наличием реакции ПЦР в готовом полимере

Пусть в начальный момент времени имеется полимер с вероятностью распределения W_{j_0} , со среднечисловой и средневесовой степенями полимеризации \bar{J} , \bar{J}_w и концентрацией макромолекул r_0 . Рассматриваемая реакция протекает по механизму



Очевидно, что реакция ПЦР, не влияя на среднечисловую степень полимеризации, изменит средневесовую степень полимеризации и молекулярновесовое распределение полимера.

Для решения задачи, нахождения \bar{J}_w и МВР полимера применим статистический метод расчета. Обозначим через $\rho(0, t)$ вероятность того, что макроион в среднем не подвергается реакции ПЦР до момента t . Тогда вероятность того, что макроион до момента t примет участие в реакции ПЦР, будет $1 - \rho(0, t)$. Вероятность того, что макроион длины j не подвергнется в интервале времени от 0 до

t реакции ПЦР и будет иметь начальную вероятность распределения W_{j0} есть:

$$W_{j1} = \frac{r_{j1}^{**}}{r_0} = \rho(0, t) \cdot W_{j0}, \quad (26)$$

где r_{j1}^{**} — концентрация макроионов длины j , не участвовавших в реакции ПЦР.

Вероятность того, что макроион, участвовавший в реакции ПЦР, в момент времени t будет иметь длину j , есть

$$W_{j2} = \frac{r_{j2}^{**}}{r_0} = [1 - \rho(0, t)] U_j, \quad (27)$$

где r_{j2}^{**} — концентрация макромолекул длины j , участвовавших в реакции ПЦР; U_j — вероятность распределения макромолекул, образовавшихся за счет реакции ПЦР.

Как было показано выше $U_j = \frac{1}{j} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{-j}$. Используя формулы (26), (27) и (6) для концентрации макромолекул длины j в момент времени t , получим:

$$r_j^{**} = r_{j1}^{**} + r_{j2}^{**} = r_0 \rho(0, t) W_{j0} + r_0 [1 - \rho(0, t)] U_j; \quad (28)$$

$$r_j^{**} = r_0 \rho(0, t) W_{j0} + r_0 [1 - \rho(0, t)] \frac{1}{j} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{-j}; \quad (29)$$

Так как $\bar{j} \gg 1$, то в первом приближении, заменяя $1 + \frac{1}{j}$ функцией $e^{1/\bar{j}}$, получим

$$r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j/\bar{j}} + r_0 \rho(0, t) \left[W_{j0} - \frac{1}{j} e^{-j/\bar{j}} \right]. \quad (30)$$

Вероятность того, что макроион не примет участия в реакции ПЦР в интервале времени от 0 до t , есть

$$\rho(0, t) = \frac{r^{**}(t)}{r_0}, \quad (31)$$

где $r^{**}(t)$ — концентрация макроионов, не участвовавших в реакции ПЦР до t .

Для нахождения $r^{**}(t)$ на основании схемы (25) напишем уравнение для скорости изменения концентрации $r^{**}(t)$:

$$\frac{dr^{**}}{dt} = -4k_t r_0 \bar{j} r^{**}, \quad (32)$$

где $r_0 \bar{j}$ — концентрация мест атаки макроиона. Интегрированием (32) получим

$$r^{**} = r_0 e^{-4k_t r_0 \bar{j} t}. \quad (33')$$

Подставляя значение r_j^{**} из (33) в (31) для вероятности $\rho(0, t)$, находим

$$\rho(0, t) = e^{-4k_t r_0 \bar{j} t}. \quad (34)$$

На основании (34) формула (30) примет вид:

$$r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j\bar{j}} + r_0 e^{-4k_t r_0 \bar{j} t} \left[W_{j0} - \frac{1}{j} e^{-j\bar{j}} \right]. \quad (35)$$

Как видно из (35), в начале процесса ($t = 0$) $r_j^{**} = r_0 W_{j0}$, а в конце ($t \rightarrow \infty$) $r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j\bar{j}}$.

В частном случае, когда полимер в начале процесса имеет узкое Пуассоновское распределение:

$$W_{j0} = \frac{(\bar{j})^j}{j!} e^{-\bar{j}}, \quad (36)$$

из (35) получим:

$$r_j^{**} = \frac{r_0}{j} e^{-j\bar{j}} + r_0 e^{-4k_t r_0 t} \left[\frac{(\bar{j})^j}{j!} e^{-\bar{j}} - \frac{1}{j} e^{-j\bar{j}} \right]. \quad (37)$$

Кривые функции числового r_j^{**} и весового $j r_j^{**}$ распределения полимера для разных значений k_t и при разных глубинах процесса приведены на рис. 5 и 6.

Как видно из рис. 5 и 6, полимер в начале процесса характеризуется распределением W_{j0} , в середине процесса W_{j0} и U_j , а в конце только U_j .

На основании (35) выведены для среднечисловой и средневесовой степеней полимеризации:

$$\bar{j}_n = \bar{j}, \quad \bar{j}_w = 2\bar{j} + e^{-4k_t r_0 \bar{j} t} (\bar{j}_{w0} - 2\bar{j}), \quad (38)$$

где \bar{j}_{w0} — средневесовая степень полимеризации в начале процесса:

$$\bar{j}_{w0} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 W_{j0}}{j}. \quad (39)$$

Как видно из (38), в начале процесса ($t = 0$) $\bar{j}_w = \bar{j}_{w0}$, а в конце ($t \rightarrow \infty$) $\bar{j}_w = 2\bar{j}$.

В частном случае, когда полимер в начале процесса имеет узкое Пуассоновское распределение (36) ($\bar{j}_{w0} = \bar{j}$), из (38) получим

$$\bar{j}_w / \bar{j} = 2 - e^{-4k_t r_0 \bar{j} t}. \quad (40)$$

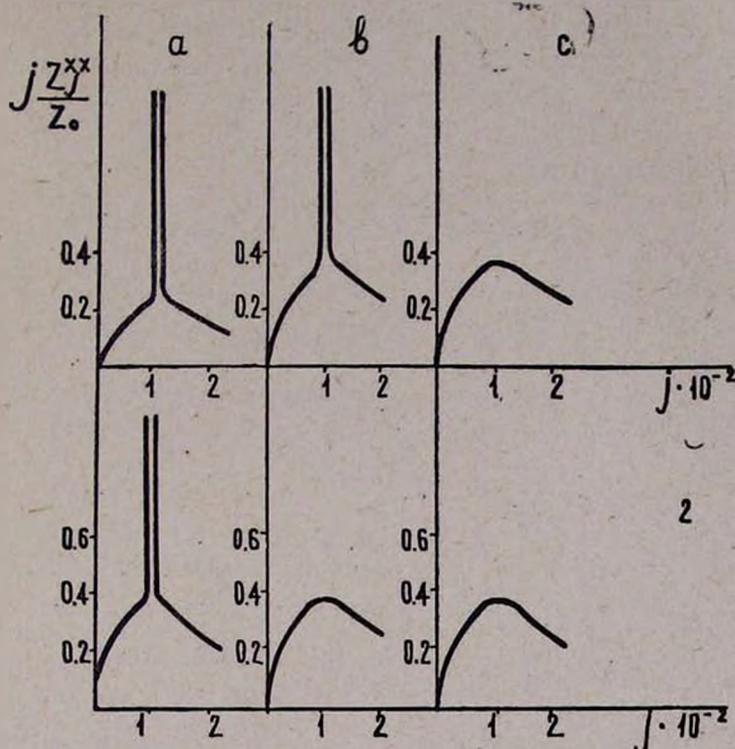


Рис. 6. Кривые зависимости весового распределения полимера от времени: 1 — $k_t = 0,1/4r_0\bar{j}$; 2 — $k_t = 1/4r_0\bar{j}$. а. $t=1$; б. $t=2$; в. $t=6$.

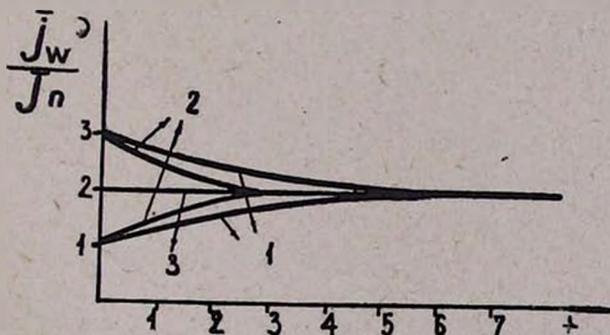


Рис. 7. Кривые зависимости отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисловой от времени: 1 — $k_t = 0,1/4r_0\bar{j}$; 2 — $k_t = 1/4r_0\bar{j}$; 3 — $k_t = 6/4r_0\bar{j}$.

Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от времени при разных значениях k_t и \bar{j}_{w0} приведены на рис. 7. Как видим, средневесовая степень полимеризации в ходе процесса стремится к величине $\bar{j}_w = 2\bar{j}$.

ԽԶՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ (ԽՇՓ) ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԱՑՎՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ստատիստիկական մեթոդի կիրառմամբ հաշված են պոլիմերների մոլեկուլա-կշռային բաշխումները իոնական պոլիմերման հետևյալ մեխանիզմների դեպքում՝

1. Միաժամանակ տեղի ունեն շղթայի աճ և ԽՇՓ ըստ (1) սխեմայի: Այս դեպքում երկու ակտիվ ծայրով և j երկարության մակրոիոնների կոնցենտրացիան (r^*)՝ արտահայտվում է (17), (18) և (19) բանաձևերի գումարով:

2. Տեղի ունի ԽՇՓ պատրաստի պոլիմերում (25); j երկարության երկակտիվ ծայրերով մակրոիոնների կոնցենտրացիան արտահայտվում է (35) բանաձևով:

Ստացված բանաձևերի հիման վրա հաշված են պոլիմերների միջին թրվային (\bar{J}_n) և միջին կշռային (\bar{J}_w) պոլիմերման աստիճանները՝ բանաձև (21) և (22) առաջին մեխանիզմի համար, և (38)՝ երկրորդի համար:

THE INFLUENCE OF CHAIN TRANSFER WITH RUPTURE, ON THE AVERAGE DEGREE OF POLYMERISATION AND THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS

A. A. SHAHINIAN

By statistical methods of calculation the influence of chain transfer and chain propagation with rupture on molecular weight distribution and on the degree of polymerisation for ionic polymerisation has been determined.

It has been shown that the molecular weight distribution obeys on experimental law.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. S. Entkoloryan, J. Polymer. Sci., 58, 1301 (1962).
2. К. А. Андрианов, Высокомолекулярное соед., 6, 1362 (1969).
3. А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 26, 504 (1973).
4. С. П. Давтян, В. И. Иржак, А. И. Прихоженко, Б. А. Розенберг, Kinetics and Mechanism of Polyreacts, Preprints, 1/43, Budapest, 1969.
5. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 161, 154 (1965).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ГИДРОПЕРЕКИСЬ
трет-БУТИЛА—ТРИЭТИЛАМИН И ГИДРОПЕРЕКИСЬ
трет-БУТИЛА—ПИПЕРИДИН

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Б. А. ОДАБАШЯН и **О. А. ЧАЛТЫКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 5 X 1972

Установлено, что реакции гидроперекись *трет*-бутила (ГПТБ)—триэтиламин (ТЭТА) и ГПТБ—пиперидин (ППД) протекают двумя параллельными механизмами—молекулярным (преимущественно) и радикальным (в малой степени). Изучены кинетические закономерности полимеризации акриламида, инициированной этими системами в водных растворах. Предложена предположительная схема для актов инициирования, роста и обрыва цепей, объясняющая экспериментальные данные.

Табл. 11, библиографические ссылки 5.

В работах [1—4] было показано, что реакция ГПТБ с аминами в водных растворах протекает преимущественно молекулярным механизмом. Однако в работе [5] было установлено, что акриламид в водных растворах в присутствии системы ГПТБ—триэтиламин (ТЭТА) полимеризуется, причем радикальный характер полимеризации был строго доказан.

В настоящей работе показано, что радикальная доля по распаду ГПТБ составляет примерно 3% общего числа прореагировавших молекул. Для дальнейшего утверждения двойственного характера механизма реакций ГПТБ—амины нами изучалась полимеризация акриламида, инициированная системами ГПТБ—ТЭТА и ГПТБ—ППД.

Если скорость полимеризации акриламида, инициированной ГПТБ (0,1 моль), при 65° увеличивается примерно в 4 раза с прибавлением эквимольного количества ТЭТА [5], то с прибавлением ТЭТА и ППД она увеличивается соответственно в 7 и в 12 раз. Полимеризация ингибируется как кислородом, так и иминоксильным свободным радикалом, что указывает на свободно-радикальный характер данного процесса.

Кинетика и механизм инициирования полимеризации изучались методом ингибирования с использованием в качестве ингибитора 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида, как и в работе [5].

Обработка экспериментальных данных показала, что скорость полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системами ГПТБ—ТЭТА и ГПТБ—ППД, практически не зависит от концентрации мономера, прямо пропорциональна концентрации ГПТБ и находится

в сложной функциональной зависимости от концентраций аминов до некоторой «концентрации насыщения», выше которой скорость иницирования становится независимой от начальных концентраций аминов. Как и в случае ТЭА [5], экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению скорости иницирования:

$$W_{\text{ин}} = k_0 [\text{ГПТБ}]_0 + \frac{k [\text{ГПТБ}]_0 [A]_0}{k_1 + k_2 [A]_0}, \quad (1)$$

где А — амин

Полученные нами данные указывают на то, что общие кинетические законы для иницирования и полимеризации акриламида системами ГПТБ—ТЭтА и ГПТБ—ППД одинаковы и отличаются друг от друга лишь абсолютными величинами кинетических параметров (табл.).

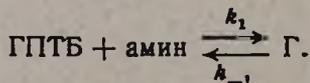
Таблица

Параметры	А м и н ы		
	ТЭА	ТЭтА	ППД
$W_{\text{ин}} \cdot 10^6$	3,0	4,40	7,00
$W_{\text{пол.}} (\text{условн.})$	1,0	1,76	2,42
Доля радикальной части, %	3,0	4,70	6,30
$E_{\text{пол.}}$, ккал/моль	11,0	10,80	10,10
$E_{\text{ин.}}$, ккал/моль	10,8	10,30	9,50

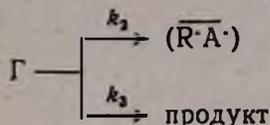
На основании экспериментальных данных и с целью объяснения механизма иницирования полимеризации акриламида системой ГПТБ—амины нами предлагается следующая схема для актов иницирования, роста и обрыва цепей.

1. Иницирование цепей ГПТБ $\xrightarrow{k_0} (\overline{R} \cdot \overline{R} \cdot)$. Это спонтанный распад гидроперекиси с образованием радикальной пары в клетке. Радикалы могут либо с константой скорости k_x выходить из клетки: $(\overline{R} \cdot \overline{R} \cdot) \xrightarrow{k_x} 2R \cdot$, либо с константой скорости k_r образовать продукт в результате их гибели в клетке: $(\overline{R} \cdot \overline{R} \cdot) \xrightarrow{k_r} \text{продукт}$.

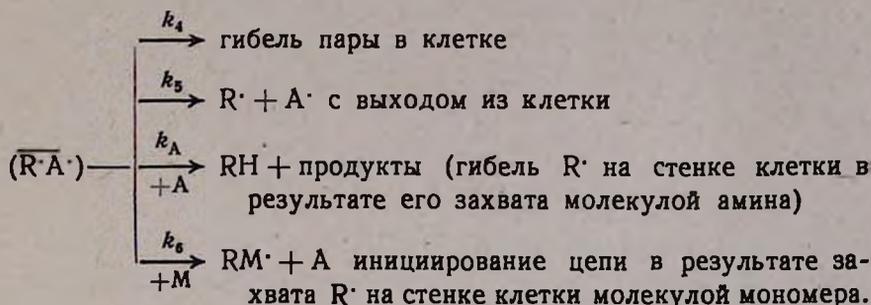
Параллельно со спонтанным распадом гидроперекиси происходит ее распад вследствие непосредственной реакции с амином. Первичным актом этой реакции является образование комплекса между компонентами:



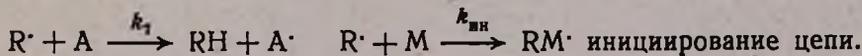
Комплекс Г, в свою очередь, может распадаться двумя путями:



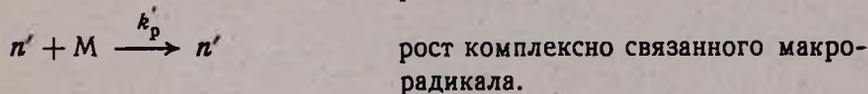
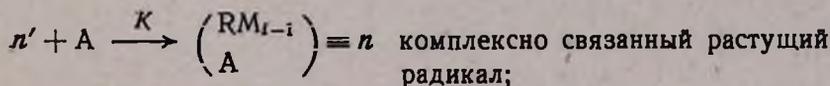
с образованием в клетке радикальной пары и продуктов молекулярного распада комплекса. Дальнейшую судьбу радикальной пары можно представить следующим образом:



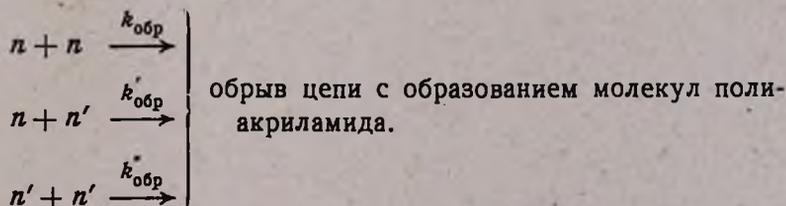
Гибель первичных активных радикалов $R \cdot$ может происходить также в следующих актах:



2. Рост цепи может происходить в следующих актах:



3. Обрыв цепи с образованием макромолекул можно представить следующим образом:



Согласно выдвинутой выше схеме, для скорости иницирования полимеризации акриламида получается окончательное выражение следующего вида:

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3 [A]}{\sum k_i} \right] \cdot \frac{[\text{ГПТБ}] [M]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]}, \quad (2)$$

где $\sum k_i = k_{-1} + k_2 + k_3$; $F = \frac{k_x}{k_x + k_r}$ — вероятность выхода радикалов из клетки или эффективность иницирования в отсутствие амина. Рассмотрим уравнение (2) с точки зрения полученных нами экспериментальных данных.

1. Так как амин не является ингибитором, то скорость захвата им первичных активных радикалов должна быть меньше, чем скорость иницирования (которая не зависит от концентрации мономера); следовательно:

$$k_7 [A] < k_{\text{ин}} [M] \quad \text{или} \quad \frac{k_7}{k_{\text{ин}}} < \frac{[M]}{[A]}.$$

2. Когда концентрация амина равна нулю, уравнение (2) принимает вид: $W_{\text{ин}} = 2k_0 F [\text{ГПТБ}]$, что подтверждается экспериментом.

3. При малых концентрациях амина $k_A [A] \ll k_4 + k_5 + k_6 [M]$.

В этом случае уравнение (2) можно представить в виде

$$W_{\text{ин}} = \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3 [A]}{\sum k_i} \right] \frac{k_{\text{ин}} [M] [\text{ГПТБ}]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]}.$$

В данном случае $W_{\text{ин}}$ зависит от концентрации амина и увеличивается с ее увеличением.

4. Когда концентрация амина большая, можно полагать, что $k_A [A] \gg k_4 + k_5 + k_6 [M]$ и уравнение (2) принимает вид:

$$W_{\text{ин}} = \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_A \sum k_i} \right] \cdot \frac{k_{\text{ин}} [M] [\text{ГПТБ}]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]}.$$

Как видно из уравнения, дальнейшее увеличение концентрации амина не увеличит $W_{\text{ин}}$, т. к. $k_7 [A] < k_{\text{ин}} [M]$, учитывая, что $W_{\text{ин}}$ практически не зависит от $[M]_0$.

5. Из уравнения (2) видно, что если $[\text{ГПТБ}]$ равна нулю, то и $W_{\text{ин}} = 0$, и что $W_{\text{ин}}$ возрастает пропорционально $[\text{ГПТБ}]$. Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

Рост цепи. Исходя из предложенной кинетической схемы, скорость полимеризации можно представить следующим уравнением:

$$W_{\text{пол}} = -\frac{d[M]}{dt} = [k_6 [(\bar{R} \cdot A \cdot)] [M] + k_{\text{ин}} [R \cdot] [M] + k_p n [M] + k_p' n [M].$$

Ввиду того, что средняя степень полимеризации намного больше единицы, получается:

$$W_{\text{пол}} = k_p n [M] + k'_p n' [M], \quad \text{где } n' = K[A] n;$$

$$W_{\text{пол}} = k_p n [M] + k'_p K[A] [M] n = \left[1 + \frac{k'_p}{k_p} K[A] \right] k_p n [M].$$

Обозначим $k'_p/k_p = c$, тогда

$$W_{\text{пол}} = [1 + cK[A]] k_p n [M]. \quad (3)$$

Обрыв цепи.

$$\begin{aligned} W_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} n^2 + k'_{\text{обр}} n n' + k''_{\text{обр}} (n')^2 = \\ &= k_{\text{обр}} n^2 + k'_{\text{обр}} K[A] n^2 + k''_{\text{обр}} K^2[A]^2 n^2 = \\ &= \left[1 + \frac{k'_{\text{обр}}}{k_{\text{обр}}} K[A] + \frac{k''_{\text{обр}}}{k_{\text{обр}}} K^2[A]^2 \right] k_{\text{обр}} n^2. \end{aligned}$$

Обозначим $k'_{\text{обр}}/k_{\text{обр}}$ через $2a$ и $k''_{\text{обр}}/k_{\text{обр}}$ через a^2 , где a — некая константа для данного мономера и среды, зависящая от температуры. Тогда уравнение скорости обрыва будет иметь вид:

$$W_{\text{обр}} = [1 + aK[A]]^2 k_{\text{обр}} n^2.$$

Скорость полимеризации. Условием стационарности является $W_{\text{пол}} = W_{\text{обр}}$; следовательно,

$$\begin{aligned} \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} [A] \right] \frac{k_{\text{пол}} [M] [\text{ГПТВ}]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]} = \\ = [1 + aK[A]]^2 k_{\text{обр}} n^2, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} n = \frac{1}{1 + aK[A]} \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} [A] \right]^{1/2} \times \\ \times \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обр}}} \frac{[M]^{1/2} [\text{ГПТВ}]^{1/2}}{[k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]]^{1/2}}}. \quad (4) \end{aligned}$$

Подставив значение n из уравнения (4) в (3), получим общее уравнение скорости полимеризации:

$$\begin{aligned} W_{\text{пол}} = \left[\frac{1 + cK[A]}{1 + aK[A]} \right] \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{обр}}}} \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} [A] \right]^{1/2} \times \\ \times \frac{k_{\text{ин}}^{1/2} [\text{ГПТВ}]^{1/2}}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]^{1/2}} [M]^{3/2}. \quad (5) \end{aligned}$$

$$W_{\text{пол}} = k_p \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обр}}}} [A]^m [A]^l [\text{ГПТБ}]^{1/2} [M]^p = k_{\text{эфф}} [A]^{m+l} [\text{ГПТБ}]^{1/2} [M]^p.$$

Из уравнения (5) видно, что пределы изменения m , l и p соответственно могут быть $0 < m < 1$; $0 < l < 0,5$; $1 < p < 1,5$.

Следовательно, согласно предложенной нами кинетической схеме, выражение для скорости полимеризации имеет вид

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эфф}} [A]^{0 < m < 1} [\text{ГПТБ}]^{1/2} [M]^{1 < p < 1,5},$$

что хорошо согласуется с полученными нами данными:

$$W_{\text{пол}} (\text{опытн.}) = k_{\text{эфф}} [A]^{0,6-0,8} [\text{ГПТБ}]^{0,5} [M]^{1,25-1,4}.$$

Таким образом, в водных растворах реакции ГПТБ—амины протекают преимущественно молекулярным механизмом. Однако эта система инициирует полимеризацию акриламида строго по радикальному механизму. Радикальная доля реакции, рассчитанная по распаду гидроперекиси, не превышает 6,3%, но и этого достаточно для инициирования полимеризации акриламида.

Установлено также, что амины могут играть своеобразную роль, влияя не только на скорость элементарного акта генерации первичных свободных радикалов, но также и на скорость роста и обрыва цепей.

Из полученных результатов следует, что окислительно-восстановительные реакции между перекисями и аминами в принципе могут протекать одновременно двумя механизмами—молекулярным и радикальным.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԻ ՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴ—ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆ ԵՎ
ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԻ ՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴ—ՊԻՊԵՐԻԴԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Բ. Ա. ՕԴԱԲԱՇՅԱՆ և

Հ. Հ. ԶԱԼԲԻԿՅԱՆ

Մեր նախորդ աշխատանքներում ցույց է տրված, որ երրորդային բուտիլի հիդրոգերոքսիդը (ԵՐՀ) ջրային միջավայրում տրիէթիլամինի (ՏԷԹԱ) և պիպերիդինի (ՊՊԻ) հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում գլխավորապես մոլեկուլային մեխանիզմով:

Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ շնայած վերը հիշատակված հանգամանքին, ակրիլամիդը ԵՐՀ—ՏԷԹԱ և ԵՐՀ—ՊՊԻ համակարգերի ներկայութեամբ պոլիմերվում է ռադիկալային մեխանիզմով: Պոլիմերման կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրութունը ցույց տվեց, որ վերոհիշյալ համակարգերում ռադիկալային մեխանիզմով տրոհվում է ռեակցիայի մեջ մտած ԵՐՀ-ի 3—6% -ը:

Պոլիմերման պրոցեսի հարուցման, շղթաների զարգացման և հատման ակտերի համար բերված է ենթադրական սխեմա, որը հնարավորություն է

տալիս բացատրելու փորձնական տվյալները: Այսպիսով ապացուցվում է, որ վերոհիշյալ ամինների և t -ԲՂ-ի միջև ընթացող ռեակցիաներն սկզբունքորեն կարող են ընթանալ երկու զուգահեռ մեխանիզմներով—մոլեկուլային և ուղիկալային:

KINETICS AND MECHANISM OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION,
INITIATED BY *tert*-BUTYL HYDROPEROXIDE—TRIETHYLAMINE
AND *tert*-BUTYL HYDROPEROXIDE—PIPERIDINE SYSTEMS

N. M. BEYLERIAN, B. A. ODABASHIAN and **H. H. CHALTIKIAN**

The possibility of initiation of acrylamide radical polymerization by *tert*-Butyl hydroperoxide with triethylamine or piperidine has been studied and the rate equations determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Չալտյան, Բ. Ա. Օդաբաշյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 48 (1969).
2. Բ. Ա. Օդաբաշյան, Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 116 (1970).
3. Բ. Ա. Օդաբաշյան, Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Ջ. Ա. Чобанян, Информ. лист. Арм. НИИНТИ, зак. № 251 (1970).
4. Օ. Ա. Չալտյան, Բ. Ա. Օդաբաշյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Информ. лист. Арм. НИИНТИ, зак. № 289 (1970).
5. Ն. Մ. Բեյլերյան, Բ. Ա. Օդաբաշյան, Օ. Ա. Չալտյան, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 138 (1972).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+546.719

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИФЛАВИНОМ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

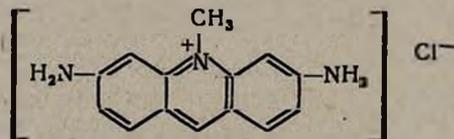
Поступило 7 II 1973

Исследовано взаимодействие перренат-иона с катионом акридинового красителя акрифлавина (АФ). При оптимальной кислотности водной фазы (рН 2,0—7,0 по H_3PO_4) перренат-ион практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается до 20 мкг/10 мл экстрагирующей бинарной смеси (1,2-дихлорэтан : ацетон=4 : 1). Величина кажущегося коэффициента мольного погашения экстракта равна $4,2 \cdot 10^4$.

Перренат-ион взаимодействует с катионом АФ в мольном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих элементов: молибдена, ванадия и вольфрама на избирательность экстракции соединения рения.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 1.

Ранее был разработан экстракционно-абсорбиометрический метод определения микрограммовых количеств рения основным красителем акридинового ряда—акридиновым оранжевым [1]. Данное исследование посвящено изучению возможностей применения (для той же цели) аналога акридинового оранжевого—основного красителя акрифлавина (триафлавина—АФ).



Экспериментальная часть

Запасной $5,4 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор перрената аммония готовили из дважды перекристаллизованной соли. Использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор АФ.

Органические растворители: 1,2 дихлорэтан, ацетилацетон и ацетон предварительно перегоняли. Измерения оптических плотностей экстрактов образующегося трехкомпонентного соединения проводили на

спектрофотометре СФ-4А. Равновесные значения рН водной фазы измеряли на потенциометре ЛПУ-01.

Из апробированных растворителей в качестве экстрагентов наиболее пригодными оказались бинарные смеси дихлорэтана с ацетилацетоном или ацетоном, извлекающие ионный ассоциат рения и почти не извлекающие простую соль реагента (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстрактов от состава экстрагирующей смеси и природы кислоты в водной фазе*,
 $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$ М, $[АФ] = 1,9 \cdot 10^{-4}$ М, рН 2,0

Среда	Экстрагирующая смесь	A_0	A
H_3PO_4	1,2-Дихлорэтан : ацетилацетон, 9,5 : 0,5	0,035	0,17
	1,2-Дихлорэтан : ацетилацетон, 9,0 : 1,0	0,072	0,20
	1,2-Дихлорэтан : ацетилацетон, 4,0 : 1,0	0,090	0,23
H_3PO_4	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,5 : 0,5	0,025	0,14
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,0 : 1,0	0,045	0,17
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 4,0 : 1,0	0,036	0,23
H_2SO_4	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,5 : 0,5	0,025	0,14
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,0 : 1,0	0,030	0,20
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 4,0 : 1,0	0,050	0,22
HCl	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,5 : 0,5	0,025	0,15
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 9,0 : 1,0	0,060	0,14
	1,2-Дихлорэтан : ацетон, 4,0 : 1,0	0,020	0,14

* A_0 — оптическая плотность „холостого“ опыта, измеренная по отношению к экстрагенту.

A — оптическая плотность экстракта ионного ассоциата, измеренная по отношению к „холостому“ опыту.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что наибольшее извлечение образующегося соединения рения как из фосфорнокислой, так и из сернокислой и солянокислой водных фаз наблюдается при соотношении дихлорэтан : ацетилацетон = 4:1 и дихлорэтан:ацетон = 4:1.

Спектр поглощения экстракта ионного ассоциата при его извлечении из фосфорнокислой, сернокислой и солянокислой водных фаз идентичен, и максимум светопоглощения (независимо от природы кислоты и состава экстрагирующей смеси) наблюдается при одной и той же длине волны—465 нм (рис. 1).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была исследована зависимость оптической плотности экстракта от кислотности водной фазы (рис. 2).

Кривые а,б,в на рис. 2 характеризуют зависимость экстракции соединения рения упомянутыми экстрагирующими смесями от кислотности водной фазы. Образование и экстракция соединения рения и извлечение простой соли красителя зависят как от кислотности водной фазы, так и от природы кислоты. Наиболее широкая область оптимальной

кислотности наблюдается при экстракции из фосфорнокислой среды (рН 2,0—7,0).

В области оптимальной кислотности максимальная оптическая плотность экстрактов образующегося соединения одна и та же независимо от природы кислоты в водной фазе.

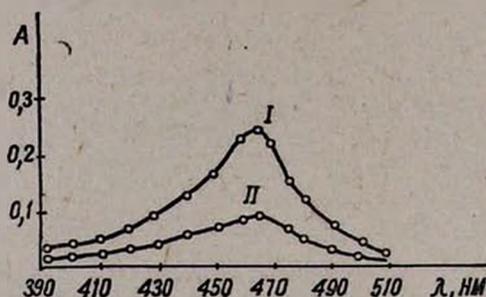


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов в среде H_3PO_4 : I — перренат-иона с АФ; II — холодного раствора. $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$ М; $[АФ] = 1,9 \cdot 10^{-4}$ М; рН 2,0; $v_{орг} = v_{вод} = 10$ мл.

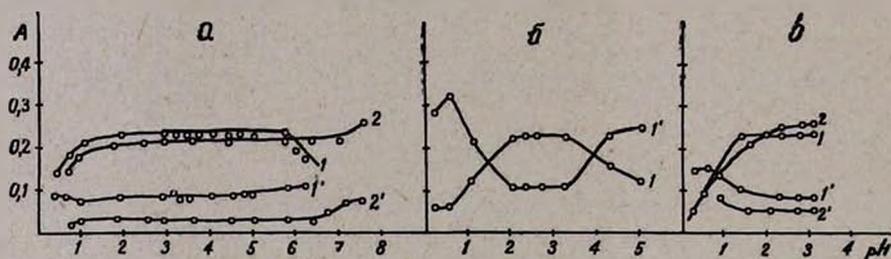


Рис. 2. Влияние кислотности на экстракцию ионного ассоциата перренат-иона с АФ в среде: а— H_3PO_4 ; б— HCl ; в— H_2SO_4 . 1—Ацетилацетон : 1,2-дихлорэтан, 1:4; 2—ацетон : 1,2-дихлорэтан, 1:4. 1' и 2' — холодные растворы $[АФ] = 1,9 \cdot 10^{-4}$ М; $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$ М.

Замена ацетилацетона в экстрагирующей смеси на ацетон снижает оптическую плотность экстрактов «холодых» проб.

Для достижения постоянной оптической плотности достаточно добавить 1 мл $1,9 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора АФ ($1,9 \cdot 10^{-4}$ М концентрация в конечном объеме водной фазы) (рис. 3).

В найденных оптимальных условиях кислотности и концентрации реагента равновесие в исследуемой двухфазной системе устанавливается при встряхивании в течение 1 мин. ($v_{вод} = v_{орг} = 10$ мл). Достаточно высокий коэффициент распределения ионного ассоциата между органической и водной фазами позволяет однократной экстракцией практически количественно перевести рений в органическую фазу. Оптическая плотность исследуемых экстрактов устойчива в течение суток.

Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается до 20 мкг/10 мл экстракта.

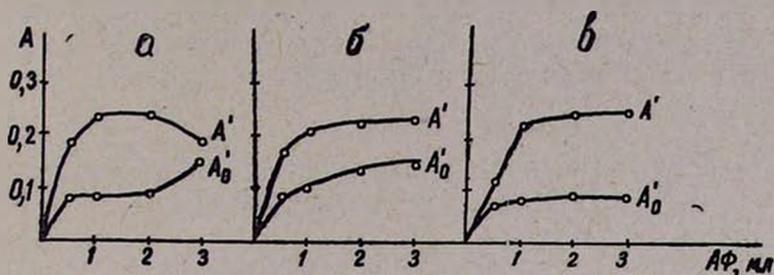


Рис. 3. Влияние концентрации реагента на оптическую плотность экстракта в среде: а — H_3PO_4 ; б — HCl ; в — H_2SO_4 ; A_0 — холодного опыта; A' — соединения перренат-иона с АФ. $[AF] = 1,9 \cdot 10^{-4}$ М; $[ReO_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-6}$ М.

На основании данных калибровочного графика найдены средние значения кажущихся коэффициентов мольного светопоглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата ($\bar{\Sigma} = 4,22 \cdot 10^4 \pm 1,8 \cdot 10^3$).

В избранных оптимальных условиях была определена избирательность экстракционного извлечения соединения рения соответствующей экстрагирующей смесью. Как известно, избирательность определения рения в природных объектах повышается при вскрытии ренийсодержащих проб спеканием с окисью кальция. В этих условиях ввиду заметной щелочности водной вытяжки в нее переходят молибдат-, вольфрамат- и ванадат-ионы. Поэтому избирательность экстракции рения в виде его ионного ассоциата с АФ была определена по отношению к перечисленным анионам (табл. 2).

Таблица 2

Избирательность экстракции перрената АФ
 $[Re^{VII}] = 1$ мкг/10 мл водной фазы, $V_{вод} = V_{орг} = 10$ мл

Среда	Экстрагент	Добавлено, мкг		
		Mo (VI)	V (V)	W (VI)
H_3PO_4	1,2-Дихлорэтан—ацетил-ацетон, 4:1	20	7	4
	1,2-Дихлорэтан—ацетон	20	15	14
H_2SO_4	1,2-Дихлорэтан—ацетон	30	20	30

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что избирательность по отношению к вольфраму и ванадию в фосфорнокислой среде повышается при экстрагировании бинарной смесью 1,2-дихлорэтан-ацетон. Серно-кислая среда способствует дальнейшему повышению избирательности и по отношению к молибдену.

Ход определения. К раствору рения в делительной воронке добавляют 1 мл $1,9 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора АФ, затем разбавляют соответствующим буферным раствором до 10 мл, добавляют 10 мл экстрагента, взбалтывают в течение 1 мин., отделяют органический слой и измеряют оптическую плотность при соответствующей длине волны.

**ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿ ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆՈՎ**

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Գ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Հետազոտվել է հիմնային ներկ ակրիֆլավինի հետ պերոննատ իոնի փոխազդումը:

Ջրային շերտի օպտիմալ թթվության պայմաններում (pH=2,0—7,0 ըստ H₃PO₄-ի) պերոննատը միանվագ էքստրակցիայով գործնականորեն լրիվ անցնում է օրգանական շերտը:

Բերի օրենքին ենթակա լինելը դիտվում է դիֆլորէթան:ացետոն, 4:1 քի-նար խառնուրդում մինչև 20 մկգ Re/10 մլ:

Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքն է $\bar{\Sigma}_{405} = 4,22 \cdot 10^4$, Ռևոմնասիրված է ուղեկցող տարրերի՝ մոլիբդենի, վանադիումի, վոլֆրամի փոխազդումը ռենիումի համակարգի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

**EXTRACTION-ABSORPTION DETERMINATION OF RHENIUM
WITH BASIC DYE ACRIFLAVINE**

V. M. TARAYAN and A. G. GAIBAKIAN

A method for the determination of microgram amounts of rhenium has been worked out, based on the measurement of intensity of absorbed light by acriflavine perrhenat 1,2-dichlorethan: acetone (4:1) extracts. Extraction of perrhenate with acriflavine from H₃PO₄, H₂SO₄, HCl solutions has been studied. The apparent molar extraction coefficient is found to be equal to $4,22 \cdot 10^4$. The effect of accompanying foreign elements on the selective extraction of rhenium has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян, Арм. хим. ж., 23, 895 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 315.2+547.582

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ И АНГИДРИДОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К 2-ХЛОРБУТАДИЕНУ-1,3. НЕКОТОРЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ХЛОР-1,3-ГЕКСАДИЕН-5-ОНА

Ш. О. БАДАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 VI 1972

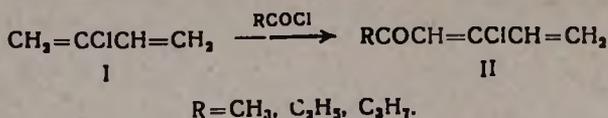
Галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот легко присоединяются к хлоропрену с образованием производных галогендиеновых кетонов. Изучены некоторые превращения последних.

Библ. ссылки 10.

Благодаря интенсивным исследованиям в области реакции гетеролитического и гомолитического присоединения к кратным связям в настоящее время мы располагаем многочисленными данными относительно реакционной способности этилена, ацетилен и их производных [1—6]. Однако о взаимодействии галоидангидридов органических кислот с диеновыми и ениновыми системами в литературе мы не нашли сведений.

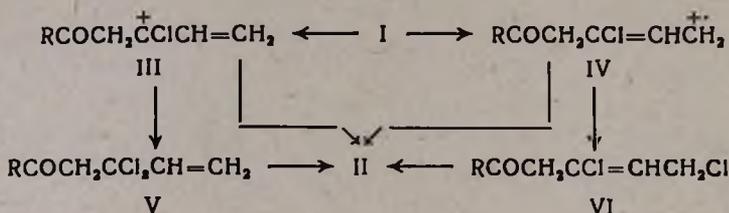
Разностороннее исследование этих реакций, в частности реакции галогенангидридов органических кислот с сопряженными диенами и енинами, наряду с выявлением новых закономерностей относительно легкости, направления и ориентации названных реакций открыло бы возможность разработки доступных методов получения новых классов соединений, могущих представить и практический интерес. С этой точки зрения нами предпринято исследование реакции диеновых углеводородов с хлорангидридами карбоновых кислот.

В проведенных нами опытах по присоединению хлорангидридов органических кислот к бутadiену и изопрену образовалась гамма продуктов, из которых не удалось выделить индивидуальных соединений. Интересно было изучить взаимодействие ангидридов органических кислот с функционально замещенными диеновыми соединениями. В качестве объекта исследований был избран хлоропрен. При этом оказалось, что в отличие от бутadiена и изопрена, хлоропрен гладко вступает в указанную реакцию, причем вместо ожидаемых алкенилкетон с аллильным атомом хлора получают галогенсодержащие диеновые кетоны II.



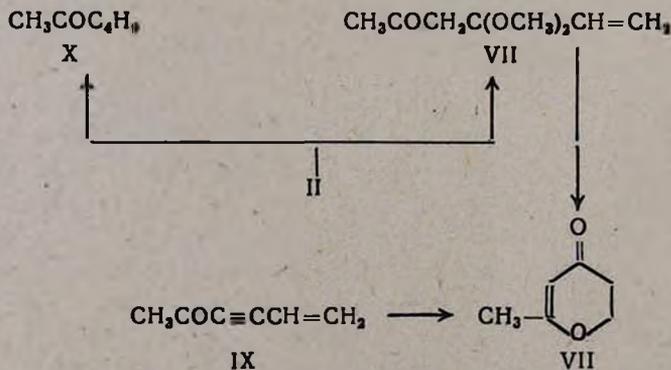
В этой реакции хлорангидриды карбоновых кислот можно заменить ангидридами кислот с получением тех же кетонов II.

Реакцию между хлоропреном и ацилкатонами (или ацилгалогенидами, свободными или комплексными) по аналогии с реакцией алкенов [7] можно представить протекающей через образование промежуточных карбоновых ионов III и IV с дальнейшей стабилизацией их путем депротонизации с образованием хлордиеновых кетонов III (S_EI) или присоединением хлораниона, приводящим к дигалогеналкенилкетонам V и VI. Последние отщеплением хлористого водорода могут легко превратиться в хлордиеновые кетоны II (присоединение—отщепление).



Аналогичным образом можно представить и реакцию 2-хлорбутадиена-1,3 с ангидридами органических кислот.

Синтезированные хлордиеновые кетоны II—очень неустойчивые соединения, быстро полимеризующиеся при стоянии. Для них характерен ряд интересных реакций, затрагивающих как отдельные функциональные группы, так и сопряженную систему в целом. Так, при взаимодействии ацетилхлоропрена с метилатом натрия в метаноле местом атаки нуклеофила является β-углеродный атом; при этом получается 3,3-диметокси-1-гексен-5-он (VII), легко превращающийся в 2-метил-5,6-дигидропиран-4-он (VIII).



Последний был синтезирован независимым путем—гидратацией метилвинилэтинилкетона IX. Сравнение физико-химических констант образ-

цов, полученных обоими методами, показало их идентичность. Гидрирование ацетилхлоропрена II в этиловом спирте в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) привело к получению метилбутилкетона X.

Во всех случаях строение синтезированных продуктов подтверждено данными их ИК и УФ спектров.

Экспериментальная часть

3-Хлор-1,3-гексадиен-5-он. а) К 39,52 г (0,5 моля) хлористого ацетила при охлаждении смесью соли и льда прибавлено 67 г (0,5 моля) хлористого алюминия таким образом, чтобы температура не поднималась выше -5° . Затем при температуре -5 — -8° в течение 3 час. прибавлено 44 г (0,5 моля) хлоропрена, после чего содержимое колбы обработано смесью соляной кислоты и льда. Хлордиеновый кетон экстрагирован эфиром, промыт водой, 10%-ным раствором соды, высушен хлористым кальцием, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 34 г (52%) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она (II, R=CH₃); т. кип. $65^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,1262; MR_D найдено 34,57, вычислено 33,86. Найдено %: С 55,19; Н 6,03; Cl 26,58. С₈Н₇ClO. Вычислено %: С 55,17; Н 5,36; Cl 27,21. ИК спектр: ν_{CO} 1680; ν_{C-C-C} 1580, 1610; ν_{-CH_2} 3090; δ_{CH-CH_2} 910, 990 см⁻¹.

б) В аналогичных условиях из 8,8 г (0,1 моля) ангидрида уксусной кислоты получено 7 г (53,85%) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она (II, R=CH₃); т. кип. $67^{\circ}/6$ мм; n_D^{20} 1,5085; d_4^{20} 1,1249.

3-Хлор-1,3-гептадиен-5-он. По описанному методу из 14 г (0,15 моля) хлорангидрида пропионовой кислоты и 14 г (0,15 моля) хлоропрена получено 10 г (47,61%) 3-хлор-1,3-гептадиен-5-она (II, R=C₂H₅); т. кип. $83^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,0586; MR_D найдено 38,57, вычислено 38,47. Найдено %: С 57,16; Н 6,39; Cl 24,41. С₇Н₉ClO. Вычислено %: С 58,14; Н 6,23; Cl 24,56. ИК спектр: ν_{-CH_2} 3090; δ_{CH-CH_2} 907, 987; $\nu_{C=C}$ 1606; ν_{CO} 1664 см⁻¹.

3-Хлор-1,3-октадиен-5-он. Аналогичным способом из 9 г (0,1 моля) хлорангидрида масляной кислоты и 9 г (0,1 моля) хлоропрена получено 7 г (44,30%) 3-хлор-1,3-октадиен-5-она (II, R=C₃H₇); т. кип. $72^{\circ}/1$ мм; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,0345; MR_D найдено 45,67, вычислено 44,19. Найдено %: С 59,90; Н 7,06; Cl 22,40. С₈Н₁₁ОCl. Вычислено %: С 60,56; Н 6,94; Cl 22,39. ИК спектр: δ_{CH-CH_2} 895, 1000; ν_{-CH_2} 3090; $\nu_{C=C}$ 1589, 1606; ν_{CO} 1666 см⁻¹.

3,3-Диметокси-1-гексен-5-он. К метилату натрия, приготовленному из 1,4 г (0,06 моля) металлического натрия в 10 г метанола, при охлаждении прибавлено по каплям 5 г (0,03 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она, после чего реакционная смесь перемешивалась в течение 16 час., затем прибавлено 20 мл воды, продукт экстрагирован эфиром и высушен над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Вы-

делено 3,5 г (58,33%) 3,3-диметокси-1-гексен-5-она VII; т. кип. 82°/3 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,0825; MR_D найдено 41,30, вычислено 41,57. Найдено %: С 59,99; Н 8,66. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,77; Н 8,87. ИК спектр: ν_{CO} 1674; ν_{C-C} 1600; δ_{CH-CH_2} 856, 904, 1000; ν_{-CH_2} 3075 cm^{-1} .

2-Метил-5,6-дигидропиранон-4. К 7 мл 10%-ной соляной кислоты при интенсивном перемешивании по каплям прибавлено 2,5 г 3,3-диметокси-1-гексен-5-она. Перемешивание продолжено еще 18 час. затем добавлено едкое кали и смесь экстрагирована эфиром. Эфирные экстракты объединены, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 1,5 г (70,42%) 2-метил-5,6-дигидропиранона-4 (VIII); т. кип. 57°/3,5 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,0280; MR_D найдено 30,31; вычислено 28,89. Найдено %: С 65,12; Н 7,24. $C_8H_8O_2$. Вычислено %: С 64,29; Н 7,14. ИК спектр: $\nu_{C=O}$ 1138; ν_{CO} 1670; ν_{C-C} 1618 cm^{-1} , λ_{max} 270 мк. ИК и УФ спектры поглощения хорошо совпали со спектрами его аналогов [8]. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 86—88°.

б) К 20 мл 10%-ной серной кислоты и 1 г сернистой ртути при охлаждении ледяной водой добавлено 5 г (0,053 моля) метилвинилэтилкетона. Перемешивание продолжалось в течение суток. Затем смесь экстрагирована эфиром, промыта водой и высушена над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 2,5 г (42,03%) VIII; т. кип. 49°/3 мм; n_D^{20} 1,4640. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 87—89°. Последний не дает депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном вышеприведенного образца.

Гексен-5-он. 4 г 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она гидрировалось в этаноле в присутствии 1,85 г карбоната натрия и платинового катализатора (по Адамсу). Смесь отфильтрована и после удаления спирта выделено 2,5 г (50%) кетона. Константы полученного кетона и температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона соответствуют гексан-5-ону [9].

1-Гексен-3-ин-5-он. К 40 г хорошо активированной двуокиси магния (нагретой в сушильном шкафу в течение суток при 140—150°) прибавлено 10 г 1-гексен-3-ин-5-ола в растворе 30 мл метилхлорида. Затем смесь перемешивалась 3 дня. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Выделено 4,3 г (43,9%) 1-гексен-3-ин-5-она; т. кип. 56°/22 мм; n_D^{20} 1,4880 [10].

ՉՀԱԳՆՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ճ. ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՆՀԻԴՐԻԿՆԵՐԻ ԵՎ ՀԱՊԳՆԱՆՀԻԴՐԻԿՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ
2-ՔԼՈՐՐՈՒՏԱԴԻՆՆԻՆ: 3-ՔԼՈՐ-1,3-ՀԵՔՍԱԴԻՆ-5-ՕՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ Լ Կ. Լ. ՍԱՐԿՅԱՆ

Կարրոնաթթուների անհիդրիդները և քլորանհիդրիդները միանում են 2-քլորրոտադիենին, առաջացնելով քլոր պարոնակող չհագեցած դիենային կիսոտներ:

Կատարված են 3-քլոր-1,3-հեքսադիեն-5-օնի մի շարք փոխարկումներ.
 Երա հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

X. THE ADDITION OF ACYL HALIDES AND ANHYDRIDES TO 2-CHLOROBUTADIENE. CONVERSIONS OF 3-CHLORO-1,3-HEXADIENE-5-ON

Sh. H. BADANIAN and K. L. SARKISSIAN

It has been shown, that acyl halides and anhydrides add to 2-chlorobutadiene producing chlorine containing unsaturated diene ketones.

The conversion products of 3-chloro-1,3-hexadiene-5-on have been obtained and their properties have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химия ацетиленов, под ред. С. Лотоя, Изд. «Химия», Л., 1969.
2. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Виле, Изд. «Химия», М., 1973.
3. С. А. Варганян, Химия винилацетиленов и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
4. А. А. Петров, М. Л. Генусов, Ионная теломеризация, Изд. «Химия», Л., 1968.
5. Н. К. Кочеников, А. Я. Хоршич, Н. Я. Корнейчук, ЖОХ, 26, 695 (1956).
6. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 29, 385 (1964).
7. С. D. Nenitzescu, A. T. Balaban, in Olabs, Friedel—Crafts and Related Reactions, vol. 3, p. 1033, Interscience Publisones, N-Y., 1964.
8. Б. Л. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров, Изд. АН СССР, 1967, 2345.
9. Словарь органических соединений, М., 2, 639 (1949).
10. K. Bowden, J. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 39.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
 ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

С. Г. МАЦОЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН, АЛЬБ. А. СААКЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 22 XII 1972

Показана возможность термической циклизации с ароматизацией замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов I и III, приводящей к функционально замещенным фталанам.

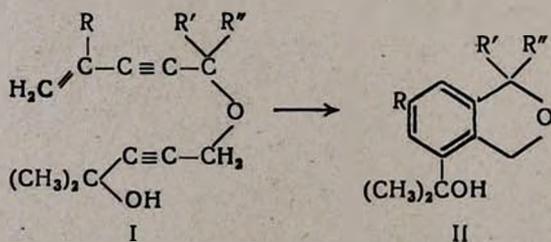
Табл. 4, библиографические ссылки 3.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталанов [1].

С целью дальнейшего расширения этой реакции и изучения условий образования различных функционально замещенных фталанов, в частности мономерных винилфталанов, в настоящей работе исследована возможность внутримолекулярной циклизации некоторых замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов.

Ряд замещенных пропаргиловых эфиров I нами получен конденсацией ранее изученных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов [1] с ацетоном по Фаворскому (табл. 1).

Как показали опыты, эфиры I при термической обработке подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием фталановых спиртов II (табл. 3).

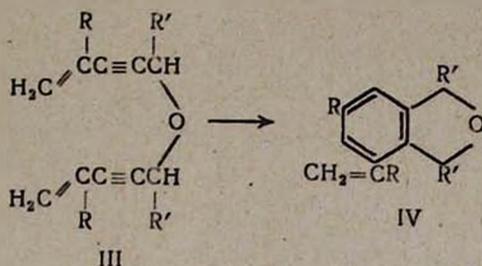


В ИК спектрах продуктов циклизации II имеются частоты поглощения, характерные для ароматического кольца (1600—1585, 870—850 см⁻¹).

Простые эфиры винилацетиленовых спиртов III, полученные нами взаимодействием магниевых производных винилацетиленов с бис-хлор-

алкиловыми эфирами (табл. 2), можно рассматривать как винил- или изопропенилзамещенные пропаргиловые эфиры указанных эфиров.

Как и следовало ожидать, при термической обработке эфиров III имеет место внутримолекулярная изомеризация валентных связей, что приводит к 4-винил- и 4-изопропенилфталанам (табл. 4).



В ИК спектрах фталанов IV имеются частоты поглощения в области 1600—1595 и 750 см^{-1} , характерные для ароматического кольца.

Интересно отметить, что первичный винилэтинилкарбинол в условиях димеризации третичных винилэтинилкарбинолов [2] не циклизуется, в то время как внутримолекулярная циклизация эфиров III позволяет синтезировать как 4-винил-, так и 4-изопропенилфталаны, соответствующие первичным этиновым спиртам.

Таким образом, для внутримолекулярной циклизации пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов наличие тройной связи в диенофильном фрагменте в виде концевой ацетиленовой группы не является необходимым условием и, следовательно, описанная нами реакция может послужить удобным методом синтеза фталанов с различными функциональными группами в положении 4.

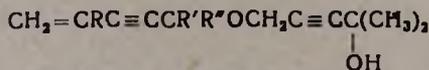
Экспериментальная часть

Конденсация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов с ацетоном. К предварительно охлажденной (0—5°) смеси 0,1 моля пропаргилового эфира соответствующего винилацетиленового спирта [1] и 0,11 моля порошкообразного едкого кали в 35 мл абс. эфира при интенсивном перемешивании медленно добавляли раствор 6,4 г (0,11 моля) ацетона в 15 мл эфира. На следующий день реакционную смесь, охлаждая, обрабатывали водой, отделяли эфирный слой, повторно промывали водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты I выделяли фракционной перегонкой под вакуумом (табл. 1).

Синтез простых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов III. К эфирному раствору винилэтинил- или изопропенилэтинилмагнийбромида, полученного из 8 г (0,33 г-ат) магния по известной методике, при охлаждении до -10° и интенсивном перемешивании добавляли раствор 0,167 моля дихлорметилового или α, α' -дихлорэтилового эфира [3] в абс. эфире. После добавления бис-хлорэфира перемешивание

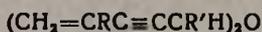
продолжали 2 часа в условиях охлаждения, 5 час. при комнатной температуре и 3 часа в условиях кипения эфира. Охлажденную (0°) реакционную смесь обрабатывали водой, эфирный слой отделяли и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты подвергали фракционной перегонке (табл. 2).

Таблица 1



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
								С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	H	81,0	94/1	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1,4981	0,9891	73,79	74,13	7,87	7,92
H	H	CH ₃	52,0	99/1	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1,4953	0,9702	74,85	74,96	8,21	8,39
H	CH ₃	CH ₃	70,3	104—106/1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,4920	0,9472	75,64	75,69	8,82	8,80
H	CH ₃	C ₂ H ₅	73,7	107/1	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1,4919	0,9378	75,86	76,32	8,95	9,15
CH ₃	H	H	71,0	120/2,5	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	1,4920	0,8700	74,80	74,96	8,65	8,39
CH ₃	H	CH ₃	81,1	107/1,5	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	1,4880	0,9500	75,32	75,69	8,54	8,80
CH ₃	CH ₃	CH ₃	69,1	100/1	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1,4853	0,9305	76,33	76,32	8,93	9,15

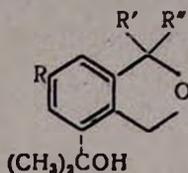
Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
							С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	61,7	74/3	C ₁₀ H ₁₀ O	1,5190	0,9320	81,83	82,15	6,75	6,90
H	CH ₃	63,0	57/1	C ₁₂ H ₁₄ O	1,5063	0,9251	82,43	82,71	8,30	8,09
CH ₃	H	54,5	83/1,5	C ₁₂ H ₁₄ O	1,5070	0,9250	82,92	82,71	8,38	8,09
CH ₃	CH ₃	55,0	72/1	C ₁₄ H ₁₈ O	1,4950	0,9040	83,14	83,14	9,12	8,90

Циклизация замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов. Раствор эфиров I в сухом ксилоле кипятят в течение 18—20 час. в присутствии пирогаллола (количества компонентов указаны в табл. 3). В случае эфиров винилацетиленовых спиртов III циклизацию проводили кипячением 5 г эфиров в 50 мл ксилола в течение 20 час. Продукты циклизации, функционально замещенные фталаны II и IV, выделяли фракционной перегонкой в вакууме (табл. 3 и 4).

Таблица 3

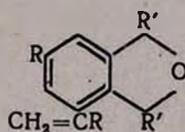


R	R'	R''	Количество эфира II, г	Количество ксилола, мл	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
									С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	H	4,0	20	65,0	102/1	1,5050	1,0383	74,23	74,13	8,00	7,92
H	H	CH ₃	3,6	36	72,0	105/1	1,5160	1,0419	75,00	74,96	8,40	8,39
H	CH ₃	CH ₃	28,6	280	88,1	118—119/1*	—	—	75,80	75,69	8,89	8,80
H	CH ₃	C ₂ H ₅	3,5	30	71,4	120/1	1,5270	1,0434	76,68	76,32	9,50	9,15
CH ₃	H	H	6,0	30	71,7	137/1	1,5020	1,0212	75,21	74,96	8,53	8,39
CH ₃	H	CH ₃	6,0	35	81,7	145/3	1,5180	1,0434	76,05	75,69	8,87	8,80
CH ₃	CH ₃	CH ₃	5,0	50	95,5	140/2**	—	—	76,31	76,32	9,17	9,15

* Т. пл. 80—82° (из *n*-гексана).

** Т. пл. 69—71° (из *n*-гексана).

Таблица 4



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	86,7	76	1,5750	1,0670	81,87	82,15	7,19	6,90
H	CH ₃	70,0	73	1,5440*	—	—	—	—	—
CH ₃	H	80,0	90	1,5580	1,0372	82,60	82,71	8,28	8,09
CH ₃	CH ₃	76,2	83	1,5270	0,9824	83,00	83,12	9,09	8,90

* По литературным данным [2] т. кип. 86°/4 мм; n_D²⁰ 1,5456.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ԱԼԿՈՉՈՒՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՑԻՆ
ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԱՐՈՄԱՏԱՑՈՒՄ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Զ. Ի. ԳՅՈՉԱԿՅԱՆ, Այր. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերների շերմային մշակման ժամանակ տեղի է ունենում դիենային սինթեզի տիպի ներմուծկուլային ցիկլացում ֆթալանների առաջացմամբ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ներմուծկուլային ցիկլացման ենթարկվում են նաև վինիլացետիլենային ալկոհոլների տեղակալված պրոպարգիլային եթերները (I և III), որոնք դիենաֆիլային ֆրագմենտում ֆունկցիոնալ խմբեր ունեն, Նշված ճանապարհով սինթեզվել և բնութագրվել են գրականության մեջ չնկարագրված մի շարք ֆթալանային կարբինոլներ III և վինիլֆթալաններ IV:

INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF SUBSTITUTED
PROPARGILIC ETHERS OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS

S. G. MATSOYAN, J. I. GEZALIAN, Alb. A. SAHAKIAN and L. A. AKOPIAN

The possibility of thermic cyclization with aromatization of substituted propargilic ethers of vinylacetylenic alcohols has been established. As a result functionally substituted ftalanes are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 215 (1973).
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 257.
3. Ю. П. Поконова, Галондоэфиры, Изд. Химия, М., 1966, стр. 118, 133.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ α -АЛКИЛ- α (α' -ОКСИЭТИЛ) ГЛУТАРОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XII 1972

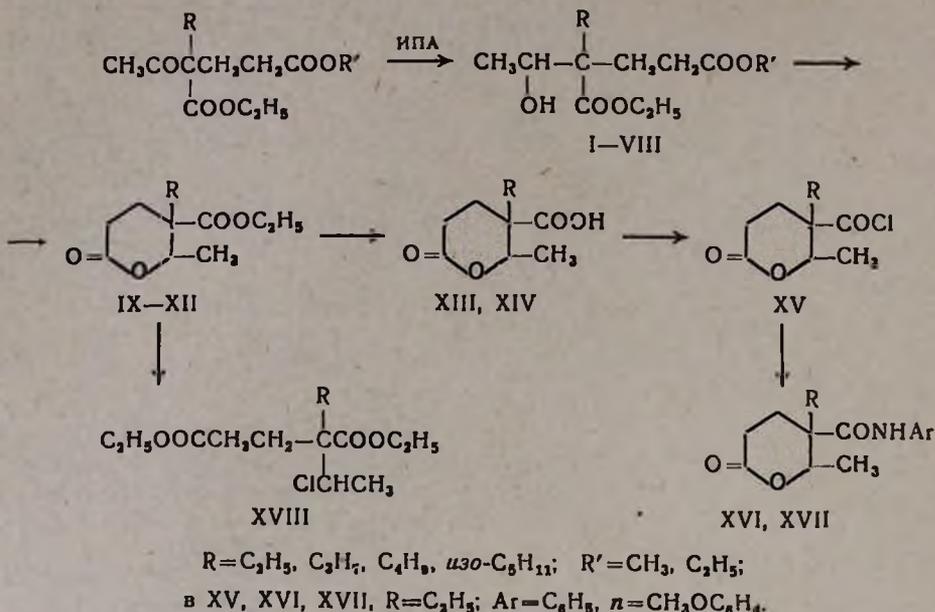
Восстановлением диэтиловых и метилэтиловых эфиров α -алкил- α -ацетилглютаровых кислот изопропилатом алюминия получены эфиры α -алкил- α (α' -оксиэтил)глютаровых кислот. Циклизация последних с помощью метафосфорной кислоты приводит к получению γ -алкил- γ -карбэтокси- δ -капролактонов. На примерах γ -этил(бутил)- γ -карбэтокси- δ -капролактонов осуществлено их омыление с образованием γ -этил(бутил)- γ -карбокси- δ -капролактонов. Взаимодействием γ -этил- γ -карбокси- δ -капролактона с треххлористым фосфором получен его хлорангидрид, а из него — анилиды. Установлено, что при взаимодействии γ -этил- γ -карбэтокси- γ -капролактона с хлористым тионилом в присутствии этилового спирта образуется диэтиловый эфир α -этил- α (α' -хлорэтил)глютаровой кислоты.

Табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее нами было изучено восстановление формил- и кетолактонов различного строения [1—3], эфиров α -замещенных γ -ацетилмасляных кислот [4] и 4,4,4-тризамещенных бутаналей [5] изопропилатом алюминия (ИПА).

В данной работе изучено восстановление эфиров α -этил- α -ацетилглютаровых кислот изопропилатом алюминия, в результате которого получены эфиры α -алкил- α (α' -оксиэтил)глютаровых кислот (I—VIII), с помощью метафосфорной кислоты циклизованные в соответствующие γ -алкил- γ -карбэтокси- δ -капролактоны (IX—XII). На примерах γ -этил(бутил)- γ -карбэтокси- δ -капролактонов осуществлено омыление и получены γ -этил(бутил)- γ -карбокси- δ -капролактоны (XIII, XIV). При взаимодействии γ -этил- γ -карбокси- δ -капролактона с треххлористым фосфором в бензоле образуется хлорангидрид γ -этил- δ -капролактон γ -карбоновой кислоты (XV), а из него — анилиды.

Ранее [4, 5] было установлено, что при нагревании α -замещенных δ -капролактонов с хлористым тионилом и спиртом происходит раскрытие лактонного кольца с образованием эфиров α -замещенных δ -хлоркапроновых кислот. В настоящей работе на примере γ -этил- γ -карбэтокси- δ -капролактона установлено, что как заместители, так и их положение в лактонном цикле не оказывают влияния на течение и направление этой реакции — получается диэтиловый эфир α -этил- α (1-хлорэтил)глютаровой кислоты с хорошим выходом.



Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры α-алкил-α(α'-оксиэтил)глутаровых кислот (I—IV). Смесь 0,2 моля диэтилового эфира α-алкил-α-ацетилглутаровой кислоты [6] и 400 мл (0,2 моля) 0,5 М раствора изопрропилата алюминия нагревают так, чтобы в течение часа ничего не перегонялось, а после шла бы медленная перегонка образовавшегося ацетона. Через некоторое время, по установлении в дистилляте отрицательной реакции на ацетон, нагревание усиливают и отгоняют избыток изопрропилового спирта. После охлаждения остаток обрабатывают рассчитанным количеством 8 %-ной серной кислоты. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, а водный высаливают и снова экстрагируют. Эфирные экстракты соединяют, промывают водой и высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

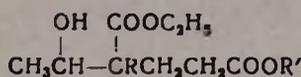
Аналогичным образом получают (V—VIII) восстановлением алкил-(β-карбметоксиэтил) ацетоуксусных эфиров (табл. 1).

α-Алкил-γ-карбэтокси-δ-капролактоны (IX—XII). Смесь 0,09 моля I—VIII и 0,7 г метафосфорной кислоты нагревают 30 мин. в вакууме при 20—25 мм, затем осторожно углубляют вакуум и перегоняют. После повторной перегонки получают чистые лактоны (табл. 2).

α-Этил-γ-карбоксо-δ-капролактоны (XIII). К 21,4 г (0,1 моля) γ-этил-γ-карбэтокси-δ-капролактона медленно добавляют 12,32 г (0,022 моля) едкого кали, растворенного в 60 мл этанола. Смесь нагревают на водяной бане около часа, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, при охлаждении подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты соединяют, промывают рас-

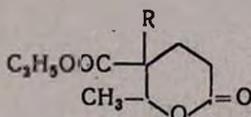
твором поваренной соли и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 162°/0,5 мм или 167—169°/1 мм. Выход 10,4 г (56%), n_D^{20} 1,4540. После перегонки вещество закристаллизовалось, т. пл. 54° (пет. эфир). Найдено %: С 57,95; Н 7,40; экв. 185,9. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: С 58,07; Н 7,52; экв. 186.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %			
							С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_2H_5	C_2H_5	40	125—126/1	1,4525	1,0491	$C_{13}H_{24}O_5$	59,90	60,00	9,10	9,23
C_3H_7	C_2H_5	43	130—131/1	1,4540	1,0363	$C_{14}H_{26}O_5$	61,20	61,31	9,36	9,48
C_4H_9	C_2H_5	46	134—136/1	1,4550	1,0245	$C_{15}H_{28}O_5$	62,38	62,50	9,60	9,70
<i>изо</i> - C_5H_{11}	C_2H_5	44	130—133/1	1,4555	1,0150	$C_{16}H_{30}O_5$	63,80	63,50	9,60	9,90
C_2H_5	CH_3	51	116—118/1	1,4580	1,0725	$C_{12}H_{22}O_5$	58,40	58,56	9,16	8,94
C_3H_7	CH_3	49	120—122/1	1,4590	1,0624	$C_{13}H_{24}O_5$	59,85	60,00	9,12	9,23
C_4H_9	CH_3	48	125—126/1	1,4600	1,0490	$C_{14}H_{26}O_5$	61,18	61,31	9,34	9,48
<i>изо</i> - C_5H_{11}	CH_3	49	126—128/1	1,4615	1,0380	$C_{15}H_{28}O_5$	62,40	62,50	9,60	9,70

Таблица 2



№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			
							С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
IX	C_2H_5	96	120—121/1	$C_{11}H_{18}O_4$	1,4588	1,0793	61,10	61,68	8,50	8,41
X	C_3H_7	95	127—129/1	$C_{12}H_{20}O_4$	1,4590	1,0636	63,00	63,15	8,65	8,77
XI	C_4H_9	98	138—142/1	$C_{13}H_{22}O_4$	1,4595	1,0450	60,20	60,33	9,00	9,09
XII	<i>изо</i> - C_5H_{11}	99	132—133/1	$C_{14}H_{24}O_4$	1,4573	1,0300	65,57	65,60	9,80	9,30

Аналогичным образом получен γ -бутил- γ -карбокси- δ -капролактон (XIV). Выход 49%; т. кип. 174—175°/1 мм; n_D^{20} 1,4565; d_4^{20} 1,0800; M_{RD} найдено 53,98, вычислено 53,90. Найдено %: С 61,60; Н 8,42; экв. 214,1. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,68; Н 8,40; экв. 214.

Хлорангидрид γ -этил- δ -капролактон- γ -карбоновой кислоты (XV). Смесь 20,1 г (0,108 моля) γ -этил- γ -карбокси- δ -капролактона,

7,5 г (0,054 моля) PCl_5 и 30—35 мл абс. бензола нагревают на водяной бане 2—3 часа. Затем бензольный слой декантируют и после удаления бензола остаток перегоняют. Выход 11,7 г (53,1%); т. кип. 102—104°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4637; d_4^{20} 1,1675; MR_D найдено 48,32, вычислено 48,47. Найдено %: С 52,80; Н 6,37; Cl 17,28. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$. Вычислено %: С 52,94 Н 6,25; Cl 17,40.

Анилид γ -этил- δ -капролактон- γ -карбоновой кислоты (XVI). К 1,6 г (0,008 моля) хлорангидрида XV добавляют 1,6 г (0,017 моля) анилина. Через час твердую массу обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, амид фильтруют и перекристаллизовывают из бензола. Выход 0,4 г (20%), т. пл. 125°. Найдено %: С 68,80; Н 7,09; N 5,24. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: С 68,92; Н 7,28; N 5,36.

Аналогично получен и *η -метоксианилид γ -этил- δ -капролактон- γ -карбоновой кислоты (XVII),* выход 34,4%, т. пл. 112°. Найдено %: С 65,75; Н 7,10; N 4,70. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено %: С 65,90; Н 7,21; N 4,81.

Диэтиловый эфир α -этил- α (α' -хлорэтил)глутаровой кислоты (XVIII). К смеси 5,6 г (0,026 моля) γ -этил- γ -карбэтокси- δ -капролактона и 9,3 г (0,078 моля) хлористого тионила при охлаждении медленно, по каплям, добавляют 20 мл абс. спирта и нагревают на водяной бане 10—15 мин., отгоняют спирт, а остаток перегоняют в вакууме при 140—142°/3 мм. Выход 5,2 г (71,8%); n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 1,0842; MR_D найдено 70,16, вычислено 70,41. Найдено %: С 56,28; Н 8,40; Cl 12,82. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено %: С 56,01; Н 8,27; Cl 12,75.

**α -ԱԼԿԻԼ- α (α' -ՕՔՍԻԷԹԻԼ)ԳԼՈՒՏԱՐԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ
ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Վ. Ս. ԶԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԳԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալլումինիումի իզոպրոպիլատով α -ալկիլ- α -ացետիլ-գլուտարաթթուների էսթերների վերականգնումը: Ստացված են α -ալկիլ- α -(α' -օքսիէթիլ)գլուտարաթթուների էսթերներ, որոնք թթվի (HPO_3) ներկայութիւմ օդակազմովում են γ -ալկիլ- γ -կարբէթօքսի- δ -կապրոլակտոնների: γ -էթիլ(բուտիլ)- γ -կարբէթօքսի- δ -կապրոլակտոնների օրինակների վրա իրականացված է նրանց հիդրոլիզը և ստացված γ -կարբօքսի- δ -լակտոնների փոխարկումը քլորանհիդրիդի և անիլիդների: Հաստատված է, որ γ -ալկիլ(էթիլ)- γ -կարբէթօքսի- δ -կապրոլակտոնները էթանոլի ներկայութիւմ թիոնիլի քլորիդի հետ փոխազդելիս փոխարկվում են α -ալկիլ(էթիլ)- α (α' -քլորէթիլ)գլուտարաթթվի դիէթիլէսթերների:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF α -ALKYL- α -
(α' -OXYETHYL)GLUTARIC ACIDS

M. G. ZALINIAN, V. S. AROUTYUNIAN and M. T. DANGHIAN

The reduction of β -alkyl- α -acetyl glutaric acid esthers by aluminum isopropilate has been studied. α -Alkyl- α -(α' -oxyethyl)glutaryc acid esthers are obtained, which in the presence of HPO_3 by cyclisation produce α -alkyl- α -carbethoxy- δ -caprolactones.

It has been shown, that α -alkyl(ethyl)- α -carbethoxy- δ -caprolactones reacting with thionyl chloride in the presence of ethanol produce α -alkyl(ethyl)- α -(α -chloroethyl)glutaric acid esthers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 643 (1971).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, М. Т. Дангян, Авт. св. № 230805 (1968), Бюлл. изобр. № 35 (1968); ЖОрХ 6, 856 (1970).
3. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 1778 (1970); ЖОрХ 8, 177 (1972).
4. О. А. Саркисян, А. Н. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1648 (1969).
5. О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 245 (1971).
6. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -АЛКИЛ- δ -ОКСИ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ
С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Г. Б. АРСЕНЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, С. В. АРАКЕЛЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1971

Взаимодействием α -алкил- δ -окси- γ -валеролактонов с этилендиамином синтезированы с хорошими выходами соответствующие моно- и бис-лактамы, охарактеризованные в виде бензоатов.

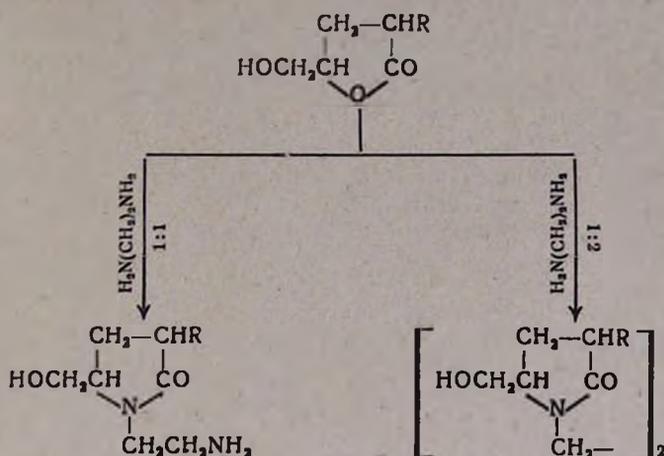
Табл. 3, библиографических ссылок 4.

Реакция γ -лактонов с первичными диаминами мало изучена. Сравнительно подробно изучена реакция бутиролактона с этилен-, тетраметилен- и гексаметилендиаминами [1].

В автоклаве с большим избытком диамина при 280° был осуществлен синтез соответствующих *N*- ω -аминоалкилпирролидонов, а при синтезе бис-пирролидонов исходный лактон брался в 2 раза большем количестве, чем диамины (соотношение 2:1). До этой работы взаимодействие лактонов с первичными диаминами описано в общих чертах в одном патенте [2] без указания условий реакции.

Ранее нами была изучена реакция α -алкил- δ -арокси(фталимидо)- γ -валеролактонов с этилендиамином [3] и установлено, что в зависимости от соотношения исходных веществ можно получить как моно-, так и соответствующие бис-лактамы.

Интересно было изучить также взаимодействие ранее полученных α -алкил- δ -окси- γ -валеролактонов [4] с этилендиамином. Реакция проводилась в кипящем абс. толуоле. С хорошими выходами получались α -алкил- δ -окси- γ -*N*-(β -аминоэтил)валеролактамы, а также в зависимости от условий реакции этан-1,2-*N,N'*-бис-(α -алкил- δ -окси- γ -валеролактамы) по следующей схеме:



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₁₀H₂₁

Первые два монолактама—высококипящие вязкие продукты, а остальные, в том числе и *бис*-лактамы—белые блестящие кристаллы, хорошо перекристаллизовывающиеся из этилового или изопропилового спирта. Остальные данные, касающиеся лактамов, приведены в табл. 1, 2.

Некоторые α -алкил- δ -окси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактамы и этан-1,2-N,N'-*бис*-(α -алкил- δ -окси- γ -валеролактамы) охарактеризованы в виде бензоатов (табл. 3). Наличие лактамного кольца в полученных веществах установлено ИК спектром (полоса поглощения в области 1700 см⁻¹).

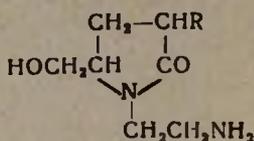
Экспериментальная часть

α -Алкил- δ -окси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактамы. Смесь 50 мл абс. толуола, 0,1 моля α -алкил- δ -окси- γ -валеролактона и 0,12 моля сухого этилендиамина нагревается до прекращения выделения воды в водоотделитель (12 час.). Затем под уменьшенным давлением удаляется толуол, остаток перегоняется в вакууме или, если он кристаллический, перекристаллизовывается из этилового или изопропилового спиртов (табл. 1).

Этан-1,2-N,N'-бис(α -алкил- δ -окси- γ -валеролактамы). *Получается аналогично из 0,1 моля α -алкил- δ -окси- γ -валеролактона и 0,05 моля сухого этилендиамина в 50 мл толуола при нагревании в течение 20 час. в виде кристаллов (перекристаллизация из этилового или изопропилового спиртов) (табл. 2).*

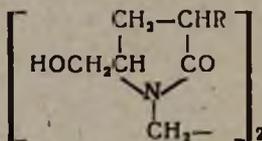
Взаимодействие полученных лактамов с хлористым бензоилом. Смесь 30 мл абс. толуола, 0,01 моля исходного лактама и 0,22 моля хлористого бензоила нагревается до прекращения выделения хлористоводородного газа. Затем удаляются растворитель и избыток хлористого бензоила (под уменьшенным давлением); кристаллы полученных бензоатов перекристаллизовываются из спирта (табл. 3).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	N, %	
					вычислено	найденно
CH ₃	88,1	130/2	—	C ₈ H ₁₆ O ₂ N ₂	16,27	15,96
C ₂ H ₅	60,4	133/2	—	C ₉ H ₁₈ O ₂ N ₂	15,05	15,24
C ₃ H ₇	65,6		110	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ N ₂	14,00	14,04
C ₄ H ₉	80,1		130	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ N ₂	13,08	13,17
<i>цисо</i> -C ₄ H ₉	78,0		109	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ N ₂	13,08	13,21
C ₅ H ₁₁	70,1		105	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ N ₂	12,28	12,11
<i>цисо</i> -C ₅ H ₁₁	81,7		118	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ N ₂	12,28	12,42
C ₆ H ₁₃	63,5		129	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ N ₂	11,57	11,48
C ₇ H ₁₅	66,7		120	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ N ₂	10,93	10,76
C ₁₀ H ₂₁	61,8		116	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ N ₂	9,39	9,32

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	N, %	
				вычислено	найденно
CH ₃	63,4	109	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ N ₂	9,85	10,15
C ₂ H ₅	62,0	101	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ N ₂	8,97	9,12
C ₃ H ₇	60,5	62	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ N ₂	8,23	8,60
C ₄ H ₉	60,3	96	C ₂₀ H ₃₆ O ₄ N ₂	7,60	7,82
<i>цисо</i> -C ₄ H ₉	60,6	67	C ₂₀ H ₃₆ O ₄ N ₂	7,60	7,25
C ₅ H ₁₁	61,0	68	C ₂₂ H ₄₀ O ₄ N ₂	7,07	7,41
<i>цисо</i> -C ₅ H ₁₁	60,1	94	C ₂₂ H ₄₀ O ₄ N ₂	7,07	7,23
C ₆ H ₁₃	65,3	86	C ₂₄ H ₄₄ O ₄ N ₂	6,60	6,39
C ₇ H ₁₅	61,2	66	C ₂₆ H ₄₈ O ₄ N ₂	6,19	6,37
C ₁₀ H ₂₁	67,8	70	C ₃₂ H ₆₀ O ₄ N ₂	5,22	5,65

Таблица 3

R	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHR} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH} \quad \text{CO} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$					$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHR} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH} \quad \text{CO} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$				
	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N, %		Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N, %	
				вычислено	найдено				вычислено	найдено
CH ₃	63,8	162	C ₂₂ H ₂₄ O ₄ N ₂	7,36	7,58	61,2	265	C ₂₂ H ₂₄ O ₄ N ₂	5,69	5,82
C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	68,2	226	C ₂₀ H ₂₀ O ₄ N ₂	5,38	5,60
C ₃ H ₇	60,2	220	C ₂₄ H ₂₈ O ₄ N ₂	6,83	6,80	—	—	—	—	—
C ₄ H ₉	63,4	265	C ₂₅ H ₃₀ O ₄ N ₂	6,63	6,51	65,8	229	C ₂₃ H ₂₆ O ₄ N ₂	4,86	4,42
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	67,8	210	C ₂₅ H ₃₀ O ₄ N ₂	6,63	7,00	68,2	250	C ₂₃ H ₂₆ O ₄ N ₂	4,86	4,48
C ₅ H ₁₁	—	—	—	—	—	63,9	197	C ₂₃ H ₂₆ O ₄ N ₂	4,63	4,41
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	64,5	243	C ₂₆ H ₃₂ O ₄ N ₂	6,42	6,54	65,1	208	C ₂₄ H ₂₈ O ₄ N ₂	4,63	4,29
C ₇ H ₁₅	66,1	160	C ₂₈ H ₃₆ O ₄ N ₂	6,03	6,19	—	—	—	—	—

α -Ալկիլ- δ -Օքսի- γ -վալերոլակտոնների ֆոնսպիրոնի
էթիլենդիամինի շեժ

Հ. Բ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է նախկինում մեր սինթեզած α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -վալերոլակտոնների և էթիլենդիամինի փոխազդման ուսումնասիրությանը, Ռեակցիան կատարվել է բացարձակ տոլուոլի միջավայրում և նախած ելանյութերի քանակական հարաբերությանը, լավ ելքերով ստացվել են α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -N-(β -ամինաէթիլ)վալերոլակտամներ և էթան-1,2-N,N'-բիս-(α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -վալերոլակտամներ): Մոնոլակտամների մեծ մասը և բիս-լակտամները բուրեղային նյութեր են և լավ վերաբուրեղանում են էթիլ- և իզոպրոպիլ ալկոհոլներից: Ինչպես մոնո-, այնպես էլ բիս-լակտամների մի շարք ներկայացուցիչներ բնութագրված են բնչոտաների ձևով:

REACTION OF α -ALKYL- δ -HYDROXY- γ -VALEROLACTONS
WITH ETHYLENDIAMINE

H. B. ARSENIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, S. V. ARAKELIAN and
M. T. DAHGHIAN

The reaction of α -alkyl- δ -hydroxy- γ -valerolactons with ethylenediamine in toluene produces α -alkyl- δ -hydroxy- γ -N- β -aminoethyl-valerolactams and ethane-1,2-N,N'-bis-(α -alkyl- δ -hydroxy- γ -valerolactams) in high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Reppel, Lieb. Ann., 596, 176 (1955).
2. Герм. пат. 848500 (1952); [С. А., 48, 7054 (1954)].
3. Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 390 (1970).
4. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Науч. тр. ЕГУ, 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957).

лась реакция хлорангидридов с вторичными аминами. Амиды IV восстанавливались алюмогидридом лития в эфирном растворе.

Исследование фармакологических свойств диалкиламиногексиннов-2 проводилось в экспериментах на кошках и белых мышах. Эти соединения лишены Н- и М-холинолитических свойств. На кошках установлено, что почти все препараты в дозах 1—2 мг/кг при внутривенном введении вызывают кратковременный (5—7 мин.) гипотензивный эффект.

Экспериментальная часть

Пентин-3-карбоновая кислота (II, R=H). Смесь 158 г (1,063 моля) γ -хлоркротилуксусной кислоты, 180 г (3,214 моля) едкого кали и 360 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 10 дней. К смеси прибавлена вода, спирт полностью отогнан. Охлажденный остаток подкислен соляной кислотой, выпавший осадок отфильтрован, промыт водой, высушен на воздухе и снова промыт небольшим количеством петролейного эфира. Получено 50,8 г блестящих бесцветных кристаллов. Кислый фильтрат несколько раз экстрагирован эфиром, экстракт промыт небольшим количеством воды и высушен над сернокислым натрием. После отгонки эфира и промывки остатка петролейным эфиром получен еще 41 г кислоты. Общий выход 91,8 г (77,0%) кислоты с т. пл. 99—100°. В ИК спектре вещества имеется поглощение при 2270, 1700 и 1695 см^{-1} .

Дегидрохлорированием α -алкил- γ -хлоркротилуксусных кислот аналогично получены и остальные кислоты II. После отгонки спирта и подкисления остатка кислоты экстрагировались эфиром, эфир отгонялся от высушенного раствора и кислоты перегонялись в вакууме. Все они—бесцветные, густые жидкости, за исключением кислоты с $R=C_6H_5CH_2$ [4], закристаллизовавшейся после перегонки (табл. 1).

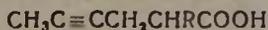
Окисление пентин-3-карбоновой кислоты. К 5,6 г кислоты при перемешивании и охлаждении водой прилит раствор 15,8 г перманганата калия и 0,8 г едкого кали в 380 мл воды. После полного обесцвечивания раствор отфильтрован и фильтрат экстрагирован эфиром. После удаления эфира осталось кристаллическое вещество с т. пл. 182—183°; смешанная проба с заведомым образцом янтарной кислоты плавилась без депрессии.

Образование уксусной кислоты было обнаружено по характерному запаху.

Хлорангидрид пентин-3-карбоновой кислоты (III, R=H). К раствору 24,3 г (0,217 моля) кислоты III (R=H) в 100 мл сухого бензола при охлаждении ледяной водой в течение часа прибавлен раствор 45 г (0,378 моля) хлористого тионила в 50 мл бензола. Смесь кипятилась с обратным холодильником 10 час. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток перегнан в вакууме. Получено 24 г (84,8%) хлорангидрида в виде бесцветной жидкости с т. кип. 53—55°/мм.

Аналогично получены хлорангидриды остальных кислот II (табл. 2).

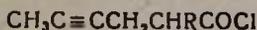
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
H	77,0	—	99—100	C ₆ H ₈ O ₂	—	—	64,33	7,20	64,28	7,14
CH ₃	80,2	128—130/2	—	C ₇ H ₁₀ O ₂	1,0098	1,4701	66,44	7,79	66,66	7,93
C ₂ H ₅ *	82,4	151—153/40	—	C ₈ H ₁₂ O ₂	0,9921	1,4540	68,05	8,20	68,57	8,57
C ₃ H ₇	81,8	137—140/2	—	C ₉ H ₁₄ O ₂	0,9690	1,4531	70,61	9,09	70,13	9,09
C ₄ H ₉	85,5	150—152/2	—	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0,9489	1,4598	71,81	9,13	71,43	9,52
CH ₃ C ₆ H ₅ *	67,5	173—175/2	64—65	C ₁₃ H ₁₄ O ₂	—	—	77,04	7,05	77,23	6,93

* Кислоты описаны [3, 4].

Таблица 2

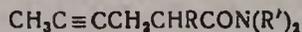


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						С	Н	Cl	С	Н	Cl
H	84,8	53—55/2	C ₆ H ₇ OCl	1,0854	1,4628	55,34	5,23	27,05	55,17	5,36	27,20
CH ₃	81,5	63—65/1	C ₇ H ₉ OCl	1,0468	1,4598	58,52	6,00	24,48	58,13	6,23	24,57
C ₂ H ₅	84,7	75—77/3	C ₈ H ₁₁ OCl	1,0236	1,4639	60,59	7,36	22,62	60,56	6,94	22,40
C ₃ H ₇	86,2	94—96/6	C ₉ H ₁₃ OCl	1,0176	1,4594	62,65	7,45	20,55	62,60	7,53	20,58
C ₄ H ₉	81,1	100—102/1	C ₁₀ H ₁₅ OCl	1,0159	1,4638	64,87	7,90	19,60	64,34	8,04	19,03
CH ₃ C ₆ H ₅	86,1	175—176/5	C ₁₃ H ₁₃ OCl	1,0837	1,5312	70,59	6,01	15,76	70,75	5,89	16,10

Диметиламид пентин-3-карбоновой кислоты (IV, R=H, R'=CH₃). Смесь 24 г (0,184 моля) хлорангидрида III (R=H) и 210 г 15%-ного бензольного раствора диметиламина нагревалась в автоклаве на кипящей водяной бане в течение 9 час. После охлаждения содержимое автоклава отфильтровано от гидрохлорида диметиламина и последний промыт эфиром. Эфир из фильтрата удален, остаток перегнан в вакууме. Получено 19 г (74,5%) диметиламида IV (R=H) в виде светло-желтой жидкости.

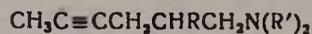
Аналогично получены диметиламиды остальных кислот II. Амиды с R=C₃H₇ и C₄H₉ оказались кристаллическими веществами (табл. 3).

Диэтиламиды и пиперидиды кислот II (IV, R'=C₂H₅ и R'-R'=C₆H₁₀). К раствору 0,1 моля хлорангидрида III в 50—70 мл сухого бензола при охлаждении льдом и перемешивании прибавлялся раствор 2,5 молей вторичного амина в 50—70 мл того же растворителя. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 9—10 час. Затем содер-



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ, %					
								найденно			вычислено		
								С	Н	N	С	Н	N
H	CH ₃	74,5	125—126/5	—	C ₈ H ₁₃ NO	0,9711	1,4820	68,85	9,51	10,32	69,06	9,35	10,07
H	C ₂ H ₅	80,5	134—135/5	—	C ₁₀ H ₁₇ NO	0,9276	1,4733	71,90	10,49	8,31	71,85	10,18	8,38
H	C ₅ H ₁₀	81,0	152—153/2	—	C ₁₁ H ₁₇ NO	1,0061	1,5011	73,66	9,50	8,18	73,74	9,49	7,82
CH ₃	CH ₃	87,2	112—114/2	—	C ₉ H ₁₅ NO	0,9648	1,4790	71,05	10,29	9,85	70,59	9,80	9,15
CH ₃	C ₂ H ₅	86,6	126—129/2	—	C ₁₁ H ₁₉ NO	0,9228	1,4688	72,92	10,20	7,38	72,92	10,50	7,73
CH ₃	C ₅ H ₁₀	87,1	147—149/2	—	C ₁₃ H ₁₉ NO	0,9988	1,4969	74,56	9,60	7,15	74,61	9,84	7,25
C ₂ H ₅	CH ₃	80,2	130—133/2	—	C ₁₀ O ₁₇ NO	0,9439	1,4758	71,43	10,52	8,68	71,85	10,18	8,38
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	88,4	141—143/2	—	C ₁₂ H ₂₁ NO	0,9651	1,4892	74,88	10,55	7,73	73,84	10,77	7,18
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₀	85,0	164—167/2	—	C ₁₃ H ₂₁ NO	0,9187	1,4700	75,01	10,16	6,63	75,36	10,14	6,76
C ₃ H ₇	CH ₃	81,6	153—155/2	63—64	C ₁₁ H ₁₉ NO	—	—	72,66	10,32	7,66	72,92	10,50	7,73
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	87,0	149—152/2	—	C ₁₃ H ₂₃ NO	0,9116	1,4662	74,57	11,27	6,88	74,64	11,00	6,70
C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₀	87,7	175—177/2	—	C ₁₄ H ₂₃ NO	0,9665	1,4921	75,62	10,46	6,22	76,02	10,40	6,34
C ₄ H ₉	CH ₃	84,6	—	88—89	C ₁₃ H ₂₁ NO	—	—	73,63	10,84	7,57	73,84	10,77	7,18
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	83,0	138—141/5	—	C ₁₄ H ₂₃ NO	0,8998	1,4649	75,90	11,80	6,35	75,34	11,21	6,28
C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₀	88,6	154—156/2	—	C ₁₅ H ₂₃ NO	0,9584	1,4853	76,48	10,90	6,40	76,59	10,64	5,95
CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	70,5	196—198/6	—	C ₁₅ H ₁₉ NO	0,9998	1,5324	79,00	8,62	6,37	78,60	8,30	6,11
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	86,1	181—182/1	—	C ₁₇ H ₂₃ NO	0,9872	1,5210	79,75	9,10	5,71	79,38	8,95	5,44
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₅ H ₁₀	86,5	203—204/1	—	C ₁₈ H ₂₃ NO	1,0406	1,5412	80,88	8,60	5,32	80,29	8,55	5,20

Таблица 4



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %						Гидрохлорид		Подметилат			
							найдено			вычислено			т. пл., °С	Cl, %		т. пл., °С	J, %	
							С	Н	N	С	Н	N		най-дено	вычис-лено		най-дено	вычис-лено
H	CH ₃	87,0	46—47/2	C ₈ H ₁₅ N	0,7980	1,4422	76,61	11,80	11,29	76,80	12,00	11,20	95—97	21,72	21,98	145—147	47,28	47,56
H	C ₂ H ₅	88,0	66—67/2	C ₁₀ H ₁₉ N	0,8100	1,4492	78,77	12,80	9,32	78,43	12,42	9,15	105—107	18,40	18,73	85—87	42,81	43,05
H	C ₅ H ₁₀	86,2	117—118/5	C ₁₁ H ₁₉ N	0,8771	1,4780	80,39	11,90	8,09	80,00	11,51	8,48	166—168	17,88	17,62	128—130	40,91	41,36
CH ₃	CH ₃	80,0	35—37/2	C ₉ H ₁₇ N	0,8056	1,4452	77,50	12,09	10,28	77,70	12,23	10,07	132—133	20,82	20,13	145—147	45,61	45,20
CH ₃	C ₂ H ₅	86,6	54—56/2	C ₁₁ H ₂₁ N	0,8012	1,4448	79,18	12,70	8,81	79,04	12,57	8,38	85—86	18,05	17,44	гигроск.	—	—
CH ₃	C ₅ H ₁₀	84,1	78—80/2	C ₁₃ H ₂₁ N	0,8732	1,4752	79,98	11,70	8,00	80,45	11,73	7,82	165—166	16,44	16,47	100—102	39,60	39,56
C ₂ H ₅	CH ₃	79,3	70—72/2	C ₁₀ H ₁₉ N	0,8137	1,4508	78,26	12,90	9,04	78,43	12,41	9,15	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85,7	90—92/2	C ₁₂ H ₂₃ N	0,8700	1,4748	80,02	12,76	7,74	79,56	12,70	7,73	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₀	87,5	111—113/2	C ₁₃ H ₂₃ N	0,9159	1,4780	80,65	12,06	7,11	80,83	11,91	7,25	100—101	15,59	15,47	гигроск.	—	—
C ₃ H ₇	CH ₃	80,4	72—75/5	C ₁₁ H ₂₁ N	0,8320	1,4535	78,67	12,47	8,60	79,04	12,57	8,38	139—140	17,21	17,44	гигроск.	—	—
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	84,6	97—99/2	C ₁₃ H ₂₅ N	0,8126	1,4482	79,77	13,20	7,74	80,00	12,82	7,18	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₀	83,6	124—126/2	C ₁₄ H ₂₅ N	0,8626	1,4702	81,56	11,54	7,08	81,16	12,08	6,76	134—135	14,32	14,57	гигроск.	—	—
C ₄ H ₉	CH ₃	81,8	95—97/2	C ₁₂ H ₂₃ N	0,8293	1,4538	79,77	13,44	7,32	79,56	12,70	7,73	151—152	16,60	16,32	гигроск.	—	—
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	87,6	114—116/5	C ₁₄ H ₂₇ N	0,8152	1,4492	80,00	13,06	6,45	80,38	12,92	6,69	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₀	81,6	133—135/2	C ₁₆ H ₂₇ N	0,8651	1,4698	81,84	12,02	6,25	81,45	12,21	6,33	144—145	13,58	13,78	гигроск.	—	—
CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	87,7	144—146/2	C ₁₅ H ₂₁ N	0,9178	1,5129	84,05	10,05	6,44	83,72	9,76	6,51	гигроск.	—	—	126—128	36,67	37,02
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	87,6	176—178/5	C ₁₇ H ₂₅ N	0,9081	1,5068	84,40	10,51	6,00	83,95	10,29	5,76	94—96	12,70	12,70	гигроск.	—	—
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₅ H ₁₀	86,2	200—202/5	C ₁₈ H ₂₅ N	0,9544	1,5258	84,73	10,40	5,75	84,70	9,80	5,49	148—150	12,16	12,18	138—140	32,60	33,16

жимое колбы отфильтровывалось от осадка гидрохлорида амина и фильтр промывался эфиром. От фильтрата отгонялись растворители и остаток перегонялся в вакууме. Выходы и свойства амидов IV, полученных в виде светло-желтых жидкостей, указаны в табл. 3.

5-Алкил-6-диалкиламиногексины-2 (V). К раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 280 мл эфира при перемешивании постепенно прибавлялся раствор 0,1 моля амида IV в 50—60 мл сухого эфира. Раствор кипятился с обратным холодильником в течение 12 час., после чего при охлаждении разлагался водой, отфильтровывался от осадка и последний многократно промывался эфиром. Эфирный раствор отделялся от небольшого количества воды и растворитель частично отгонялся. Сконцентрированный раствор обрабатывался соляной кислотой, солянокислый раствор подщелачивался едким натром, выделившийся амин экстрагировался эфиром, экстракт промывался водой и высушивался серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Амины V, являющиеся бесцветными жидкостями, охарактеризованы в виде гидрохлоридов и йодметилатов, осаждавшихся из эфирных растворов (табл. 3).

ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ 6-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱ-2-ՀԵՔՍԻՆՆԵՐ

Հ. Ս. ԳՅՈՒԼԻ-ՔԵՎԿՅԱՆ, Լ. Ս. ՊԱՊՈՅԱՆ և Գ. Տ. ԲԱՏԵՎՈՍՅԱՆ

Նկարագրված է 5-ալկիլ-6-դիալկիլամինա-2-հեքսինների սինթեզը:

Ալկիլ-γ-քլորկրոտիլքացախաթթուների ապահիդրոքլորամաժը, հիմքի ալկոհոլային լուծույթի ներկայութայամբ ստացված են 1-տեղակալված պենտին-3-կարբոնաթթուներ, իսկ վերջիններից՝ թիոնիլքլորիդի միջոցով, նրանց քլորանհիդրիդները: Երկրորդային ամինների և թթուների քլորանհիդրիդների փոխադրամաժը գոյացած համապատասխան ամիդները լիթիումի ալյումինահիդրիդով վերականգնված են մինչև ամիններ:

Այդ հիմքերի կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանք զուրկ են H-և M-խոլինոլիտիկ հատկություններից:

SUBSTITUTED 6-DIALKYLAMINO-2-HEXINES

L. S. GYULI-KEVKHIAN, L. S. PAPOYAN and G. T. TATEVOSSIAN

5-Alkyl-6-dialkylamino-2-hexines have been prepared with the purposes of investigation their biological properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Игнатьева, Сб. «Химия ацетилен», АН СССР, М., 1968, стр. 430; С. Г. Кузнецов, Н. М. Либман, ЖОрХ, 1, 1399 (1965).
2. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ, 17, 975 (1947).
3. Г. Т. Татевосян, Г. Т. Бабаян, Докл. АН Арм. ССР, 6, 47 (1947).
4. Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, М. О. Меликян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 282 (1965).

ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНА

XVI. СИНТЕЗ АЛКИЛИРОВАННЫХ 4-АЛКОКСИФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛОВ
 И ЗАМЕЩЕННЫХ ГУАНИДИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, А. С. ПЕТРОСЯН и А. А. АРОЯН

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

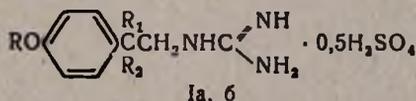
Поступило 19 VII 1972

С целью испытания гипотензивных свойств синтезированы замещенные гуанидины I и VI. Проведено алкилирование 4-алкоксисбензилцианидов с последующим каталитическим гидрированием полученных нитрилов III в соответствующие первичные амины IV.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 5.

Наличие активных гипотензивных средств среди производных гуанидина, сочетающих в структуре самые различные группы, является основанием для поисков новых веществ этого класса соединений. Для изучения связи структуры с симпатолитической активностью синтезированы и исследованы многообразный ряд замещенных гуанидинов [1]. Однако среди них почти нет соединений, содержащих различные алкильные заместители в алифатической цепи между гуанидиновой группой и арильным радикалом.

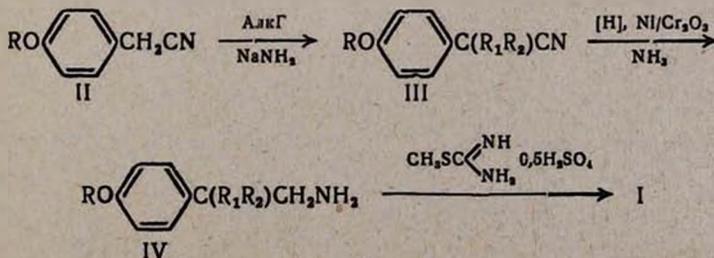
В настоящей работе в продолжение предыдущих исследований [2] проведен синтез гуанидинов со структурой I.



а, R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R₁=H; R₂=CH₃, C₂H₅;

б, R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R₁=R₂=CH₃, C₂H₅, C₃H₇.

Синтез осуществлен по схеме



Исходные нитрилы III синтезированы алкилированием 4-алкоксибензилцианидов [3] алкилгалогенидами в присутствии амида натрия в среде бензола [4]. Их чистота подтверждена хроматографированием в тонком слое окиси алюминия, при котором они обнаруживаются одним пятном, за исключением двух соединений (III, $R=CH_3$; $R_1=R_2=C_3H_7$; $R=C_2H_5$; $R_1=R_2=CH_3$), дающих на хроматограмме еще одно, менее интенсивное пятно с $R_f=0,73$. Газожидкостное хроматографирование одного из них с $R=C_2H_5$; $R_1=R_2=CH_3$ выявило два пика, по расчету площадей которых процентное содержание компонентов смеси соответствует 2:98 (рис.). Гидрирование замещенных ацетонитрилов III в автоклаве в присутствии стандартного промышленного катализатора никеля на окиси хрома привело к соответствующим первичным аминам IV с 63—85% -ными выходами. Из них получены кристаллические гидрохлориды.

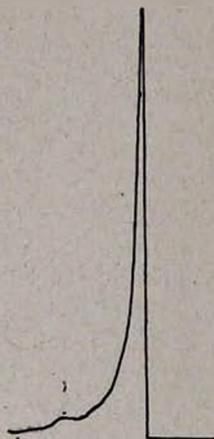
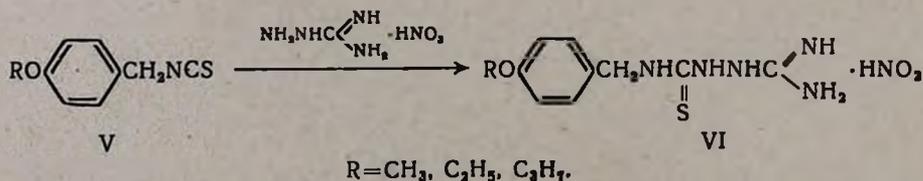


Рис. Хроматограмма III ($R=C_2H_5$; $R_1=R_2=CH_3$). Колонка длиной 2 м и внутренним диаметром 5 мм с хромосорбом G, пропитанным адипинатом полиэтиленгликоля. Температура 80—90°, скорость He 60 мл/мин.

Для синтеза производных гуанидина I соединения IV вводились в реакцию с сульфатом S-метилзиотиомочевины в водноспиртовой среде. Гуанидины получались в виде бесцветных кристаллических веществ, некоторые из которых сильно гигроскопичны.

Параллельно синтезированы некоторые замещенные гуанидины со структурой VI взаимодействием 4-алкоксибензилизотиоцианатов [5] с аминогуанидином



Полученные соединения VI представляют интерес не только для испытания их биологических свойств, но и для дальнейшего их превращения в различные гетероциклические системы.

Экспериментальная часть

4-Аллоксифенилалкилацетонитрилы (III, $R_1=H$, $R_2=CH_3$, C_2H_5). К раствору 0,1 моля II в 30 мл абс. бензола при перемешивании добавляют по частям 3,9 г (0,1 моля) амида натрия и смесь кипятят 2 часа. Затем прикапывают 0,11 моля йодистого метила или бромистого этила и нагревание с перемешиванием продолжают в течение 4 час. По охлаждении приливают воду до растворения осадка, экстрагируют бензолом, бензольный слой сушат над прокаленным сернистым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

4-Аллоксифенилдиалкилацетонитрилы (III, $R_1=R_2=CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7). Получены аналогично из 0,1 моля II в 30 мл безводного бензола, 7,8 г (0,22 моля) амида натрия и 0,21 моля йодистого метила или бромистого этила (табл. 1). R_f в пределах 0,64—0,69 в тонком слое окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (1:1).

β -(4-Аллоксифенилмоно- и диалкил)этиламины (IV). Смесь 0,1 моля III, 4 г катализатора никеля на окиси хрома и 100 мл насыщенного метанолюного раствора аммиака помещают в автоклав и при 110° пропускают водород под давлением 110 атм. Необходимое количество водорода поглощается за 5—6 час. Катализатор отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Гидрохлориды аминов получены обработкой их эфирных растворов насыщенным эфирным раствором хлористого водорода (табл. 2).

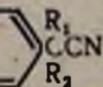
Сульфаты N- β -(4-аллоксифенилмоно- и диалкил)этилгуанидинов (I). Смесь 0,01 моля IV, 1,4 г (0,01 моля) сульфата S-метилизотиомочевини и 10 мл 50%-ного этилового спирта нагревают на водяной бане в течение 5 час. Затем, добавляя бензол, отгоняют растворитель, к остатку приливают абс. эфир, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. этанола (табл. 3).

Нитраты 1-амидино-4-(4-аллоксифенил)тиосемикарбазидов (VI). К раствору 0,025 моля V в 15 мл диметилформамида добавляют 3,4 г (0,025 моля) нитрата аминогуанидина и смесь нагревают на водяной бане 5 час. По охлаждении приливают 50 мл абс. эфира. Образовавшийся красный маслообразный продукт после многократной обработки эфиром и длительного стояния в холодильнике частично кристаллизуется. Перекристаллизацию проводят из этанола (табл. 4).



R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула
CH ₃	H	CH ₃	47,4	114—116	C ₁₀ H ₁₁ NO
CH ₃	H	C ₂ H ₅	38,3	116—118	C ₁₁ H ₁₃ NO
C ₂ H ₅	H	CH ₃	62,9	121—123	C ₁₁ H ₁₃ NO
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	59,5	123—125	C ₁₂ H ₁₅ NO
C ₃ H ₇	H	CH ₃	52,9	125—127	C ₁₂ H ₁₅ NO
C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	52,4	128—130	C ₁₃ H ₁₇ NO
CH ₃	CH ₃	CH ₃	57,7	110—112	C ₁₁ H ₁₃ NO
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	60,6	114—116	C ₁₃ H ₁₇ NO
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	70,2	137—139	C ₁₅ H ₂₁ NO
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	64,0	119—121	C ₁₂ H ₁₅ NO
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	69,6	124—125	C ₁₄ H ₁₉ NO
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	67,1	122—124	C ₁₃ H ₁₇ NO
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	59,7	124—126	C ₁₅ H ₂₁ NO

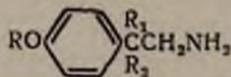
Таблица 1



d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з. ‰					
		С		Н		С	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,0470	1,5228	74,88	74,51	6,65	6,83	8,65	8,69
1,0230	1,5170	75,06	75,40	7,25	7,48	8,41	7,99
1,0149	1,5028	75,58	75,40	8,00	7,48	8,20	7,99
0,9945	1,5058	76,17	76,15	8,00	7,98	7,89	7,40
1,0050	1,5103	76,02	76,15	7,72	7,98	7,02	7,40
0,9844	1,5019	76,65	76,81	8,00	8,43	6,95	6,89
1,0355	1,5185	74,89	75,40	7,64	7,48	8,36	7,99
1,0062	1,5101	76,41	76,81	8,08	8,43	6,59	6,89
1,0040	1,5101	77,47	77,88	9,40	9,15	6,49	6,05
1,0138	1,5113	75,84	76,15	7,88	7,98	7,37	7,40
0,9931	1,5072	76,66	76,92	9,04	8,81	6,74	6,45
0,9901	1,5032	76,50	76,81	8,91	8,43	6,41	6,89
0,9832	1,4852	77,83	77,88	9,39	9,15	6,42	6,05

R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰
CH ₃	H	CH ₃	71,3	108—109	C ₁₀ H ₁₅ NO	1,0159
CH ₃	H	C ₂ H ₅	64,2	110—112	C ₁₁ H ₁₇ NO	0,9954
C ₂ H ₅	H	CH ₃	76,3	114—116	C ₁₁ H ₁₇ NO	0,9932
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	76,6	117—119	C ₁₃ H ₁₉ NO	0,9768
C ₃ H ₇	H	CH ₃	70,6	118—120	C ₁₂ H ₁₈ NO	0,9844
C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	64,8	122—124	C ₁₃ H ₂₁ NO	0,9627
CH ₃	CH ₃	CH ₃	77,9	102—104	C ₁₁ H ₁₇ NO	1,0087
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66,3	108—110	C ₁₃ H ₂₁ NO	0,9948
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	85,5	112—113	C ₁₅ H ₂₃ NO	0,9802
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	65,2	115—116	C ₁₂ H ₁₉ NO	0,9945
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	62,8	117—119	C ₁₄ H ₂₃ NO	0,9819
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	68,8	120—122	C ₁₃ H ₂₁ NO	0,9681
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	63,9	121—123	C ₁₅ H ₂₅ NO	0,9664

Таблица 2



п ²⁰ _D	А н а л и з, %						Молекулярная формула	Гидрохлорид		
	С		Н		N			Т. п.л., °С	Cl, %	
	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено			найде-но	вычис-лено
1,5302	73,01	72,69	9,36	9,15	8,74	8,48	C ₁₀ H ₁₀ ClNO	128—130	18,01	17,58
1,5242	73,64	73,70	9,42	9,55	7,52	7,81	C ₁₁ H ₁₈ ClNO	125—127	—	—
1,5270	73,86	73,70	9,35	9,55	7,81	7,81	C ₁₁ H ₁₈ ClNO	130—132	16,73	16,43
1,5041	74,67	74,62	9,93	9,96	7,80	7,25	C ₁₂ H ₂₀ ClNO	131—132	15,24	15,44
1,5064	74,47	74,62	9,72	9,96	7,11	7,25	C ₁₂ H ₂₀ ClNO	148—150	—	—
1,4949	75,05	75,31	10,17	10,21	6,53	6,76	C ₁₃ H ₂₂ ClNO	182—184	—	—
1,5308	73,51	73,70	9,38	9,55	7,64	7,81	C ₁₁ H ₁₈ ClNO	123—125	—	—
1,5076	75,22	75,31	10,03	10,21	6,45	6,76	C ₁₃ H ₂₂ ClNO	197—199	—	—
1,5059	76,31	76,54	10,60	10,71	5,73	5,95	C ₁₃ H ₂₀ ClNO	140—141	13,09	13,04
1,5002	74,40	74,62	9,59	9,96	7,14	7,25	C ₁₂ H ₂₀ ClNO	133—135	15,83	15,44
1,5191	76,12	75,97	10,29	10,47	6,52	6,33	C ₁₄ H ₂₄ ClNO	134—135	14,15	13,76
1,4912	75,31	75,31	10,00	10,21	6,71	6,76	C ₁₃ H ₂₂ ClNO	131—133	14,94	14,54
1,5072	77,11	76,54	11,00	10,71	6,43	5,95	C ₁₃ H ₂₀ ClNO	170—171	—	—

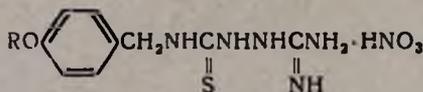
Таблица 3



R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
						N		S	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	CH ₃	50,8	111—113	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	15,98	16,39	6,57	6,25
CH ₃	H	C ₂ H ₅	74,1	93—95	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	15,31	15,54	5,76	5,93
C ₂ H ₅	H	CH ₃	63,0	186—188	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	15,10	15,54	6,14	5,93
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	39,3	*	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	14,56	14,78	5,32	5,64
CH ₃	CH ₃	CH ₃	70,4	120—122	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	16,01	15,54	6,31	5,93
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	53,4	97—99	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	14,21	14,08	5,26	5,37
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	50,0	122—124	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	13,11	12,87	5,24	4,91
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	67,8	125—127	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	15,21	14,78	6,03	5,64
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	57,3	135—137	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	13,73	13,45	5,44	5,13
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	36,7	*	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	14,17	14,08	5,63	5,37
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50,4	*	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ O·0,5H ₂ SO ₄	12,65	12,87	4,72	4,91

* Гигроскопичен.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %							
				C		H		N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	19,0	185—186	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₄ S	37,61	37,97	5,61	5,10	26,43	26,57	10,26	10,14
C ₂ H ₅	18,2	188—190	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₄ S	40,04	39,99	6,01	5,49	25,20	25,44	9,21	9,71
C ₃ H ₇	13,9	190—192	C ₁₇ H ₂₀ N ₆ O ₄ S	41,56	41,85	5,47	5,85	24,13	24,40	9,07	9,31

ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVI. ԱԿԻԼՎԱՄ 4-ԱԿՈՔՍԻՅՆԵԻԼԱՑԵՏՈՆԻՏՐՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ք. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԵՏՐՈՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Նատրիումի ամիդի ներկայությամբ մեթիլյոդիդի կամ էթիլբրոմիդի հետ 4-ակոքսիբենզիլցիանիդների փոխազդմամբ սինթեզված են մոնո- և դիալ-

կիլ-տեղակալված 4-ալկօքսիֆենիլացետոնիտրիլներ (III): Վերջիններին կատալիտիկ հիդրոմով ստացված են համապատասխան առաջնային ամիններ (IV): S-Սեթիլիզոթիոմիդանյութի սուլֆատի հետ նրանց ռեակցիայով սինթեզված են տեղակալված գուանիդիններ (I): 4-Ալկօքսիբենզիլիզոթիոցիանատների և ամինագուանիդինի փոխազդմամբ զուգահեռաբար ստացված են գուանիդինի ածանցյալներ (VI):

GUANIDINE DERIVATIVES

XVI. SYNTHESIS OF ALKYLATING 4-ALKOXYPHENYLACETONITRILES AND SUBSTITUTED GUANIDINES

T. R. HOVSEPIAN, A. S. PETROSSIAN and H. A. HAROYAN

The mono- and dialkylsubstituted 4-alkoxyphenylacetoneitriles has been obtained. The reduction of nitriles catalytically yields the corresponding primary amines. By the interaction of amines with S-methylisothiourea a series of guanidine derivatives have been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Либерман, Л. Н. Яхонтов, ЖВХО, 10, 616 (1965).
2. Т. Р. Овсепян, А. С. Петросян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 25, 876 (1972); П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 26, 234 (1973).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 157 (1961).
4. Т. Kametani, К. Kigasawa, М. Hiragi, Т. Aoyama, О. Kusama, J. Med. Chem., 14, 72, (1971).
5. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, Арм. хим. ж., 22, 493 (1969).

2-(4-ГАЛОИДБЕНЗИЛ)-2-ИМИДАЗОЛИНЫ

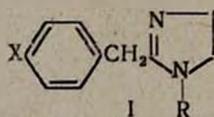
М. А. ИРАДЯН, Р. А. АРОЯН и А. А. АРОЯН

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

Поступило 30 XI 1972

Описан синтез 2-(4-галюидбензил)- и N-метил-2-(4-галюидбензил)-2-имидазолинов. Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 9.

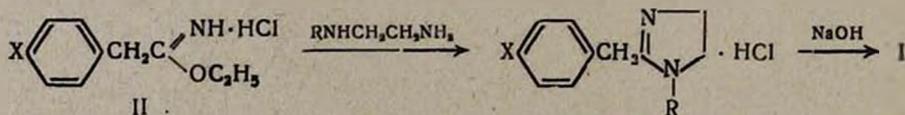
Синтезированные ранее 2-имидазолины, содержащие 2-алкокси-5-хлорбензильный и 4-алкоксифенильные радикалы [1,2], представляли интерес для испытания симпатолитических и антигистаминных свойств. В последнее время особое внимание уделяется галюидным производным арилимидазолинов [3,4]. Исходя из этого, предпринят синтез ряда 4-галюидзамещенных бензилимидазолинов с общей формулой I.



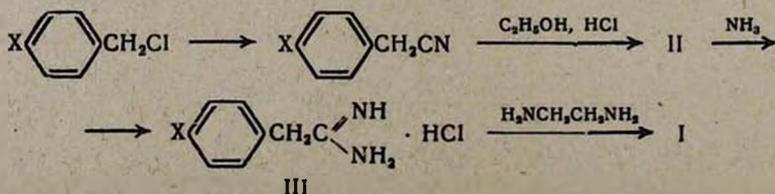
X = F, Cl, Br, J; R = H, CH₃

Полученные соединения—производные бензолина [5], дают возможность проследить за изменением фармакологических свойств при метилировании и введении атома галюида в их структуру.

Имидазолины I синтезированы взаимодействием гидрохлоридов иминоэфиров с этилендиамином. Гидрохлориды I переведены в основания действием 15—20% -ного раствора едкого натра.



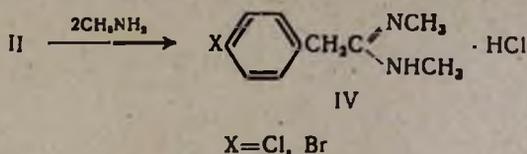
Гидрохлориды иминоэфиров II получены по схеме:



Нитрилы 4-галоидфенилуксусных кислот, синтезированные из 4-галоидбензилхлоридов [6], переведены в II по способу, разработанному Пиинером [7].

Амидины 4-галоидфенилуксусных кислот III синтезированы из II и аммиака. Они использованы для встречного синтеза имидазолинов I и представляют самостоятельный интерес для биологического изучения.

Нами сделана попытка получить N-метиларилмидазолины из этилендиамина и N-метиламидинов. Последние синтезированы взаимодействием гидрохлоридов иминоэфиров с метиламином. При этом реакция идет с образованием смеси моно- и дизамещенного амидинов, однако, в случае избытка метиламина их взаимодействие приводит только к N,N'-диметилзамещенному амидину IV.



С целью уточнения строения снят масс-спектр соединения IV (X=Cl)*.

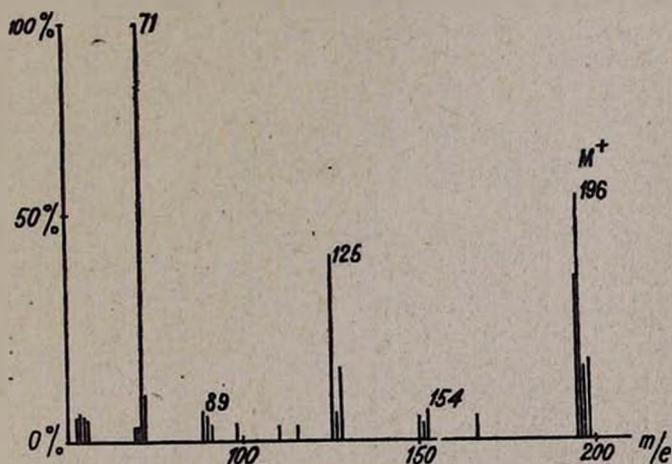
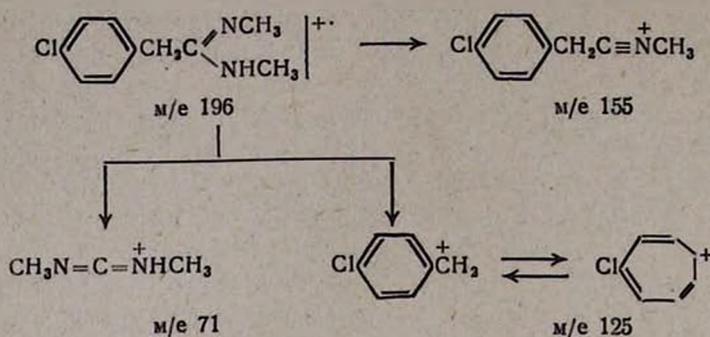


Рис.

В масс-спектре соединения присутствует молекулярный ион ($M/e = 196$), отвечающий брутто формуле дизамещенного амидина, кроме того, строение IV (X=Cl) подтверждается наличием осколочных ионов с массой $m/e = 71$, 125 и 154.

* Масс-спектр снят Р. С. Мирзояном на приборе МХ-1303.



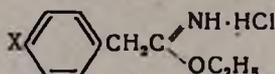
Нами установлено, что взаимодействие N,N' -диметилзамещенных амидинов с этилендиамином приводит к арилимидазолинам I ($R=H$).

Экспериментальная часть

Фторбензол получен по реакции Шимана [8].

Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 4-галюидбензилцанида в 25 мл абсолютного эфира добавляют 4,6 г (0,1 моля) абс. этанола. Через смесь пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Раствор оставляют на ночь. Затем удаляют растворитель, выпавший осадок промывают абс. эфиром и отфильтровывают (табл. 1).

Таблица 1



X	Выход, %	Т. пл., °С*	Молекулярная формула	Анализ, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
F	46,2	103—104	$C_{10}H_{13}ClFNO$	54,95	55,18	6,16	6,02	6,17	6,43
Cl	74,2	130—131	$C_{10}H_{13}Cl_2NO$	51,32	51,29	5,86	5,59	5,90	5,98
Br	79,9	134—135	$C_{10}H_{13}BrClNO$	43,43	43,11	5,00	4,70	4,76	5,03
J	61,5	122—123	$C_{10}H_{13}ClJNO$	36,67	36,89	4,33	4,02	4,61	4,30

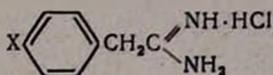
* С разложением.

Гидрохлориды 4-галюидфенилацетамидинов (III). Смесь 0,05 моля II и 50 мл абс. этанола насыщают аммиаком до полного растворения осадка (10—15 мин.) и оставляют на ночь. Затем растворитель отгоняют, добавляют абс. эфир и выпавший осадок отфильтровывают (табл. 2).

2-(4-Галюидбензил)-2-имидазолины (I). А. Смесь 0,05 моля II, 3,3 г (0,055 моля) безводного этилендиамина и 45 мл абс. этанола нагревают на водяной бане 8—10 час. Затем растворитель отгоняют. Осадок гидро-

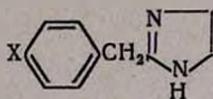
хлорида имидазолина растворяют в воде и приливают к 15—20%-ному раствору едкого натра. Выпавший осадок отсасывают в вакууме водоструйного насоса и сушат. Перекристаллизацию проводят из абс. бензола (табл. 3).

Таблица 2



X	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Cl		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
F	70,0	128—129	C ₉ H ₁₀ ClFN ₂	50,60	50,94	5,49	5,34	15,10	14,85
Cl	87,5	183—184	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	47,08	46,85	5,27	4,91	13,59	13,66
Br	95,3	200—201	C ₉ H ₁₀ BrClN ₂	38,20	38,50	4,35	4,04	11,51	11,22
J	94,5	189—190	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	32,22	32,40	3,69	3,40	9,75	9,45

Таблица 3



X	Выход, %	Т. кип., °С/1 мм	Т. пл., °С	R _f *	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлорида, °С
						С		Н		N		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
F	43,7	150—152	110—111	0,77	C ₁₀ H ₁₁ FN ₂	67,67	67,39	6,05	6,22	16,00	15,72	133—134
Cl**	64,4	164—166	149—150	0,70	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂	62,02	61,70	6,00	5,69	14,16	14,39	196—197
Br	63,2	178—180	136—137	0,66	C ₁₀ H ₁₁ BrN ₂	49,94	50,23	4,89	4,63	12,11	11,71	209—210
J	60,7	194—196	138—139	0,61	C ₁₀ H ₁₁ JN ₂	41,71	41,98	4,18	3,87	9,54	9,79	215—216

* Тонкослойная хроматография на окиси алюминия II степени активности, система растворителей ацетон—метанол, 8:1.

** По литературным данным [3] т. пл. 148—150°.

Б. Смесь 0,05 моля III, 3,3 г (0,055 моля) безводного этилендиамина и 45 мл абс. этанола нагревают 8—10 час. Дальнейшая обработка такая же, как при «А».

1-Метил-2-(4-хлорбензил)-2-имидазолин получен аналогично из 3,3 г (0,014 моля) II (X=Cl) и 1 г (0,014 моля) N-метилэтилендиамина [9] и 20 мл абс. этанола. Выход 1,43 г (48,6%); т. кип. 139—141°/1 мм; т. пл. гидрохлорида 151—152° (из метилэтилкегона); d₄²⁰ 1,1634; n_D²⁰ 1,5658. Найдено %: С 63,11; Н 6,48; N 13,67. C₁₁H₁₃ClN₂. Вычислено %: С 63,31; Н 6,28; N 13,42.

1-Метил-2-(4-бромбензил)-2-имидазолин получен аналогично из 3 г (0,0011 моля) II ($X=Br$), 0,81 г (0,011 моля) N-метилэтилендиамина и 20 мл абс. этанола. Выход 1,1 г (40,5%); т. кип. 149—151°/1 мм; т. пл. гидрохлорида 177—178° (из метилэтилкетона); d_4^{20} 1,3770; n_D^{20} 1,5829. Найдено %: С 52,51; Н 5,47; N 11,09. $C_{11}H_{13}BrN_2$. Вычислено %: С 52,19; Н 5,17; N 11,06.

Гидрохлорид N,N'-диметил-4-хлорфенилацетамидина. Через смесь 11,7 г (0,05 моля) II ($X=Cl$) и 50 мл абс. этанола пропускают интенсивно метиламин (10—12 мин.), оставляют на ночь. Растворитель отгоняют, добавляют абс. эфир и выпавший осадок отфильтровывают. Выход 7,7 г (66,1%); т. пл. 227—228°. Найдено %: С 51,26; Н 6,16; N 12,33. $C_{10}H_{14}Cl_2N_2$. Вычислено %: С 51,52; Н 6,05; N 12,01.

Гидрохлорид N,N'-диметил-4-бромфенилацетамидина получен аналогично из 8,4 г (0,03 моля) II ($X=Br$) и 50 мл абс. этанола. Выход 6,3 г (75,6%); т. пл. 239—240. Найдено %: С 43,36; Н 5,38; N 10,34. $C_{10}H_{14}BrClN_2$. Вычислено %: С 43,25; Н 5,08; N 10,09.

2-(4-ՀԱԼՈՒՌԻԲԵՆԶԻԼ)-2-ԻՄԻԴԱԶՈԼԻՆՆԵՐ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Հ. Հ. ՀԱՐՈՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Նկարագրված է 4-հալոբենզիլ և N-մեթիլ-2-(4-հալոբենզիլ)-2-իմիդազոլինների սինթեզը:

2-(4-HALOBENZYL)-2-IMIDAZOLINES

M. A. IRADIAN, H. H. HAROYAN and H. A. HAROYAN

The syntheses of 4-halobenzyl- and N-methyl-2-(4-halobenzyl)-2-imidazolines has been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 23, 185 (1970).
2. М. А. Ирадян, Л. В. Минасян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 54 (1970).
3. J. A. Faust, M. Sahyun, L. S. Lee, J. Org. Chem., 26, 4044 (1961).
4. J. A. Faust, M. Sahyun, Пат. США. 2,919,274 (1959); [С. А., 54, 6768d (1960)].
5. R. Meier, R. Muller, Schweiz. Med. Wochenschr., 69, 1271 (1939).
6. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 972.
7. А. Pinner, Ber., 16, 1654 (1883); 17, 178 (1884).
8. G. Balz, G. Schlemann, Ber., 60, 1186 (1927); М. Гудлицкий, „Химия органических соединений фтора“, ГИТ Изд. Хим. лит., М., 1961, стр. 103.
9. S. R. Aspnall, J. Am. Chem. Soc., 63, 852 (1941).

УДК 541.124+546.271+547.27

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛБОРАНА С ЭФИРАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ γ,γ -ДИМЕТИЛАЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 6 V 1972

Метил-, этил- и фенил- γ,γ -диметилаллиловые эфиры взаимодействуют с трибутилбораном с образованием эквимольных количеств бутена-1, изоамилена и соответствующего дибутилалкоксиборана. Предполагается, что реакция протекает через промежуточное образование боркислородных комплексов. В случае *трет*-бутил- γ,γ -диметилаллилового эфира наряду с продуктами разложения выделено 15% продукта изомеризации—*трет*-бутил-3-метилбутен-1-илового эфира.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Ранее нами было показано, что третичные амины, содержащие γ,γ -диметилаллильную группу, под действием трибутилборана изомеризуются в соответствующие енамины. Были предложены схемы реакции, согласно которым движущим актом процесса является атака трибутилборана на кратную связь амина [1].

Интересно было изучить поведение простых эфиров, содержащих γ,γ -диметилаллильную группу, по отношению к трибутилборану. С этой целью нами были синтезированы эфиры I и II и введены во взаимодействие с трибутилбораном.

Следует отметить, что Джерардом, Лаппертом и др. [2] было изучено взаимодействие треххлористого бора с рядом простых эфиров, в том числе с эфирами с аллильной и метилаллильной группами. Во всех случаях имело место образование алкил(аллил)дихлорборинатов и соответствующих галоидопроизводных. Авторы установили, что реакция протекает через промежуточное образование кислородных комплексов бора по механизму S_{NI} .

Как показали наши опыты, при смешении эфиров I и II с трибутилбораном образования комплексов не наблюдается. Нагревание реакционной смеси в течение 30 час. при температуре бани 150° приводит к образованию эквимольных количеств бутена-1 и изоамилена (~ по 80%). В обоих случаях перегонкой реакционной смеси были выделены также дибутилалкоксибораны с выходами 75 и 67% соответственно.

Образование перечисленных продуктов представляется нам протекающим по одной из нижеследующих схем (а или б).

Таблица

 Взаимодействие трибутилборана с эфирами строения $(CH_2)_2C=CH-CH_2-O-R$

R	Суммарный выход га- зов, %	Соотноше- ние бутен- изоамилен	Изомериза- ция, %	Получен- ный обраг- но эфир, %	$(C_4H_9)_3BOR$			Молеку- лярная формула	Анализ, %						Литература
					т. кип., °C/мм	n_D^{20}	выход, %		найденно			вычислено			
									С	Н	В	С	Н	В	
CH_3	160	1:1	—	13	62,5—65,5/10,5	1,4154	75	$C_9H_{21}BO$	69,16	13,30	6,79	69,23	13,46	7,0	3
C_2H_5	160	1:1	—	15	72—75/10,5	1,4152	66,7	$C_{10}H_{23}BO$	70,57	13,49	6,25	70,53	13,52	6,47	4,5
C_6H_5	140	1:1	—	25	112—115/4	1,4730	55	$C_{14}H_{23}BO$	77,09	10,72	4,94	77,06	10,55	5,04	5
$(CH_2)_2C$	130	1:1	15	33	83—88/10,5	1,4155	34,2	$C_{12}H_{21}BO$	72,91	13,47	5,45	72,72	13,63	5,55	

I и II. При переходе же к эфиру IV с объемистым *трет*-бутильным радикалом у кислорода наряду с продуктами разложения боркислородного комплекса нам удалось выделить небольшое количество (15%) продукта изомеризации—*трет*-бутил-3-метилбутен-1-илового эфира. Строение последнего установлено образованием производного изовалерианового альдегида с раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

Результаты взаимодействия эфиров I—IV с трибутилбораном приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Взаимодействие метил-γ,γ-диметилаллилового эфира (I) с трибутилбораном. Смесь 7,4 г (0,0739 моля) эфира I и 13,4 г (0,0739 моля) трибутилборана нагревалась при 150° в течение 30 час. Перегонкой реакционной смеси получено 8,65 г (75%) дибутилметоксидборана с т. кип. 62,5—65,5°/10,5 мм, n_D^{20} 1,4154 [3]. Данные элементного анализа приведены в таблице. Обратно получен 1 г (13%) эфира I. Изомерный виниловый эфир в продуктах реакции не обнаружен. В газометре собралось 3,1 л (160%) газовой смеси, идентифицированной с помощью ГЖХ. Разделение компонентов проводилось на хроматографе марки «Цвет—1»; длина колонки 3 м, диаметр 0,4 см. Неподвижная фаза ИИЗ-600, пропитанный 10% ПЕГ—4000 от веса носителя. Скорость газа-носителя 8 л/час. Установлено, что реакторный газ содержит 2 компонента в примерно равных количествах.

Аналогично проведены и опыты с эфирами I—IV. Результаты приведены в таблице. В случае эфира IV полученный обратно эфир содержал изомерный виниловый эфир, количество которого определялось количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 120—120,5°, в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном изовалерианового альдегида не дает депрессии температуры плавления. Выход *трет*-бутил-3-метилбутен-1-илового эфира 15%.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ՓՈՆԱԶԳԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ γ,γ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԼԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ γ,γ -դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող կրկրորդային ամինները տրիբուտիլ-բորանի հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան ենամիններ I:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մեթիլ-, էթիլ- և ֆենիլ γ,γ -դիմեթիլալիլենթերները տրիբուտիլբորանի հետ փոխազդելիս առաջացնում են բուտեն-1, իզոամիլեն և համապատասխան դիբուտիլալիլօքսիբորան համարյա էկվիմոլյար քանակներով:

Ենթադրվում է, որ ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ բոր-ββվածնային կոմպլեքսի առաջացմամբ:

Ելային եթերին իզոմեր վինիլային եթերը (15%) հաջողվել է ստանալ միայն երրորդային բուտիլ-γ,γ-դիմեթիլալիլեթերի դեպքում:

THE INTERACTION OF TRIBUTYLBORON WITH ETHERS CONTAINING A γ,γ-DIMETHYLALLYL GROUP

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN, K. S. BADALIAN and
M. H. INJIKIAN

It was shown in an earlier report that γ,γ-dimethylallylamines when heated with tributylboron isomerizes to corresponding enamines I. It is shown now that methyl-, ethyl- and phenyl-γ,γ-dimethylallylethers interact with tributylboron giving rise buten-1, isoamylene and corresponding dibutylalkoxyboron in almost equimolar amounts.

It is supposed that the reaction proceeds through formation of an intermediate boron-oxygen complex. Vinyl isomer of the initial ether has been obtained (15%) only in the case of tertiary-butyl-γ,γ-dimethyl allyl ether.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 741 (1971); Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., в печати.
2. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silverl, J. Chem. Soc., 1956, 3285; 4987; W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1951, 1020; 1952, 1486.
3. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
4. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
5. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).

УДК 541.24+678.762.3+678.016-7+678.41

**ВЛИЯНИЕ СРЕДНЕГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА, МВР И
РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА НА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ЕГО ВУЛКАНИЗАТОВ**

Р. В. БАГДАСАРЯН

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

Поступило 2 XII 1972

Показано, что с увеличением среднего молекулярного веса полихлоропрена закономерно увеличивается его прочность на разрыв и уменьшается исходная пластичность, но при одинаковых средних молекулярных весах чем больше разветвленность, тем ниже прочность на разрыв, исходная пластичность и тем хуже технологические свойства. Установлено, что пробы, имеющие одинаковые молекулярные веса, и выделенные при одинаковых степенях конверсии обладают неодинаковой разветвленностью. Пробы, синтезированные с применением в качестве регулятора *трет*-додецилмеркаптана, имеют примерно в 2 раза большую разветвленность, чем синтезированные с нормальным меркаптаном.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Несмотря на то, что характер влияния МВР и разветвленности на свойства полимеров и количественные закономерности этого влияния с достаточной определенностью еще не установлены, однако установлено, что МВР оказывает большое, порою определяющее влияние на физико-механические свойства полимера. Между тем, немногочисленные экспериментальные данные о зависимости физико-механических и эксплуатационных свойств каучуков и резин, опубликованные в литературе, освещают вопросы влияния исходного молекулярного веса полимера [1] и лишь незначительно—влияние МВР.

В этой связи установление количественной зависимости между физико-механическими и эксплуатационными свойствами макромолекул от их полидисперсности и разветвленности представляет значительный практический и теоретический интерес. С этой целью нами проведены некоторые исследования на примере полихлоропрена меркаптанового регулирования [2].

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась таким образом, чтобы получить полимеры приблизительно одинакового среднего молекулярного веса, применяя при этом в качестве регуляторов нормальные и третич-

ные додецилмеркаптаны и смесь нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 [2]. Пробы, выделенные при разных степенях конверсии (45, 75 и 96—98%), стабилизировались 2,4,6-трет-бутилфенолом (11—23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры промывались и высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.; определялись средние молекулярные веса проб полимера и его полидисперсность.

Разветвленность проб оценивали по соотношению, приведенному в работе [3]:

$$g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l = (\overline{R^2})_g^{1/2} / \overline{R^2}_l^{1/2}, \quad (1)$$

где индексы g и l относятся соответственно к разветвленным и линейным полимерам разного коэффициента полимеризации.

Число узлов разветвлений m рассчитывали, исходя из трифункциональной модели [3]:

$$g^n = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/2}, \quad (2)$$

а число мономерных единиц, входящих в одну ветвь, — по формуле

$$n = \overline{M}_w / M_0 (1 + 2m), \quad (3)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена, \overline{M}_w — средневесовой молекулярный вес, определенный методом светорассеяния.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что пробы, имеющие одинаковые молекулярные веса и выделенные при одинаковых степенях конверсии, обладают неодинаковой разветвленностью. Пробы, синтезированные с применением в качестве регулятора трет-додецилмеркаптана, имеют, примерно, в 2 раза большую разветвленность. С увеличением молекулярного веса полихлоропрена закономерно уменьшается пластичность, но при одинаковых молекулярных весах чем больше разветвленность, тем ниже пластичность и тем хуже технологические свойства полимеров.

Высокая исходная пластичность наирита, регулируемая смесью меркаптанов C_7-C_{11} или $n-C_{12}$, обуславливает лучшие его технологические свойства по сравнению с наиритом, регулируемым трет-додецилмеркаптаном. Высокая исходная пластичность способствует получению более гомогенных резиновых смесей, уменьшению тепловыделения при смешении наирита с компонентами и позволяет сократить время, необходимое для смешения каучука с ингредиентами резиновой смеси.

Для определения прочности на разрыв, относительного и остаточного удлинения вулканизатов готовились ненаполненные смеси на основе наиритов меркаптанового регулирования. Из данных таблицы видно, что с увеличением среднего молекулярного веса полихлоропрена закономерно увеличивается прочность на разрыв, но при одинаковых средних молекулярных весах чем больше разветвленность, тем ниже прочность

на разрыв. Это можно объяснить представлением Флори [4], развитым Догадкиным, Сандомирским [5], Касаточкиным и Лукиным [6], согласно которому механическая прочность на разрыв зависит, прежде всего, от количества предельно ориентированных молекулярных цепей к моменту разрыва и энергии межмолекулярного взаимодействия.

При деформации растяжения количество предельно ориентированных молекулярных цепей и их число в единице объема будет тем больше, чем меньше в вулканизате свободных концов, не вошедших в сетку.

При данном содержании поперечных связей структура молекулярной сетки вулканизата разветвленных полимеров должна обладать большим количеством изъянов, обусловленных наличием значительного числа свободных концов межмолекулярных цепей, не ориентирующихся при растяжении [4]. Эти изъяны являются, по-видимому, механически наиболее слабыми местами в молекулярной сетке вулканизатов и обуславливают разрыв образцов при сравнительно небольших напряжениях [7].

При увеличении степени полимеризации длина основной цепи макромолекул разветвленных полимеров растет сравнительно медленно; поэтому увеличение прочности полимера вследствие роста молекулярных цепей и большей способности их к ориентации [6] может не компенсировать ослабления сетки вулканизатов, обусловленного возникновением новых изъянов в ее структуре. Это обстоятельство, по-видимому, является причиной низкой прочности вулканизатов полихлоропрена, синтезированного *трет*-додецилмеркаптаном (концентрация 0,7% по мономеру), выделенного при 98% конверсии.

Эластические свойства каучуков проявляются в величине усадки резиновых смесей. Определение усадки производилось путем измерения калибра каландрованной смеси спустя 40 мин. после снятия ее с каландра. Зазор между валками 1 мм, температура валков каландра 40°; оценка его поверхности производилась визуально. Результаты указанных определений приведены в таблице.

Как видно из таблицы, чем меньше средний молекулярный вес, полидисперсность, разветвленность и высокомолекулярный хвост фракций на МВР полихлоропрена [2], тем меньше усадка, являющаяся одной из основных показателей, характеризующая технологические свойства каучука.

Данные исследования показывают, что отсутствие поперечных связей, низкая степень разветвленности и полидисперсности полимерных цепей, а также сравнительно низкая усадка наирита, легко достигаемая при применении смесей *n*-меркаптанов со средним молекулярным весом 170+20, повышают стабильность и исходную пластичность полимера. Поэтому такой метод регулирования вышеуказанных параметров наирита, по-видимому, является весьма перспективным, поскольку повышенная стабильность и относительно высокая исходная пластичность являются основными параметрами, обеспечивающими хорошие технологические свойства полимера при его обработке и эксплуатации.

Таблица

Зависимость среднего молекулярного веса и разветвленности полихлоропрена на физико-механические и эксплуатационные свойства их вулканизатов

% задаваемого меркаптана на мономер	Конверсия, %	Средний весовой мол. вес, $M_w \cdot 10^{-3}$	Полидисперсность, M_w/M_n	m	n	Исходная пластичность по Карреру	Физико-механические показатели			Усадка, %
							прочность на разрыв, кг/с.м ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	
Регулятор $n-C_{12}H_{25}SH$										
0,32	45	300	2,05	7	226	0,41	240	1020	14	—
	75	455	2,25	8	302	0,39	267	980	14	150
	98	805	3,20	16	275	0,35	252	920	12	220
0,35	45	221	1,67	6	192	0,44	224	1050	16	—
	75	308	1,95	7	232	0,43	255	1080	16	100
	95	442	2,26	11	212	0,41	254	1000	14	170
0,40	45	172	1,55	4	216	0,50	195	1120	16	—
	75	205	1,78	4	258	0,50	210	1120	16	70
	97	250	2,05	9	149	0,48	215	1100	16	85
Регулятор <i>трет</i> - $C_{12}H_{25}SH$										
0,70	45	318	2,54	15	115	0,32	218	825	10	—
	75	405	2,70	16	138	0,30	250	820	8	190
	96	830	3,98	22	208	0,20	235	780	8	280
0,90	45	262	1,52	8	174	0,45	228	930	12	—
	75	310	1,65	9	180	0,42	250	950	12	120
	97	550	2,95	15	200	0,36	235	910	12	220
1,0	45	203	1,39	6	176	0,48	198	1020	12	—
	75	240	1,55	8	152	0,47	225	1050	12	75
	98	310	1,92	12	140	0,45	207	980	12	120
Регулятор $n-C_7-C_{11}$										
0,22	45	260	1,85	5	266	0,45	234	920	12	—
	75	345	2,08	6	300	0,42	260	960	12	120
	98	765	2,75	10	406	0,38	280	910	12	180
0,25	45	235	1,75	4	296	0,45	224	938	12	—
	75	290	1,86	4	365	0,44	240	970	12	75
	96	405	2,17	8	296	0,41	250	920	12	100
0,30	45	205	1,65	2	463	0,50	205	1050	10	—
	75	240	1,76	2	542	0,48	235	1000	10	50
	98	287	1,98	4	362	0,46	240	990	8	60

ՊՈԼԻՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ ՄԻՋԻՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԿՇՈՒ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՈՒԱՑԻՆ
ԵՎ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ՎՈՒԼԿԱՆԻԶԱՏԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՄԵԿԱՆԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՇԱՀԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորապրենի միջին մոլեկուլային կշռի մեծանալուն զուգընթաց աճում է նրա կտրման ամրությունը, նվազում է նախնական պլաստիկությունը, սակայն միևնույն միջին մոլեկուլային կշռն ունեցող նրմուլեներում որքան շատ է շղթայի ճյուղավորվածությունը, այնքան փոքր է կտրվելու ամրությունը և վատ են տեխնոլոգիական հատկությունները:

Ապացուցված է, որ որպես մոլեկուլային կշռի կարգավորիչ երրորդային դոդեցիլմերկապտանն օգտագործելիս սինթեզված պոլիմերը մոտավորապես 2 անգամ ավելի ճյուղավորված է լինում, քան առաջնայինի օգնությամբ սինթեզվածը, շնայած նրան, որ պոլիմերներն անշատված են փոխարկման (կոնվերսիայի) և ունեն միևնույն միջին մոլեկուլային կշռները:

THE EFFECT OF AVERAGE MOLECULAR WEIGHT,
MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION AND BRANCHING
OF POLYCHLOROPRENE ON THE PHYSICAL-MECHANICAL
PROPERTIES OF ITS VULCANIZATES

R. V. BAGDASSARIAN

It has been shown, that increasing of the average molecular weight of polychloroprene increases the tensile strength and decreases the initial plasticity of the polymer. In case of equal molecular weights of polymers, the more the branching, the less in its tensile strength. It is found that polymers, which have the same molecular weights and which are precipitated at the same conversion may have different branchings. Depending on the type of sulfur containing compounds used i. e. dodecylmercaptane leading too a twice higher degree of branching compared to ordinary mercaptane.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. L. Zapp, F. B. Batdwin, Ind. Eng. Chem., 38, 948 (1946); B. L. Johnson, Ind. Eng. Chem., 40, 351 (1948); J. A. Janko, J. Polymer Sci., 3, 576 (1948); И. Я. Поддубный, В. Н. Рейх, Е. И. Старовойтова, В. Г. Назаров, Каучук и резина, № 2, 6 (1958); А. С. Новиков, М. Б. Хайкина, Т. Б. Дорохина, М. И. Архангельская, Колл. ж., 15, 51 (1953).
2. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Каралетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).
3. В. Н. Зитт, R. W. Kilb, J. Polymer. Sci., 37, 19 (1959).
4. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 69, 2893 (1947).
5. Б. А. Догадкин, Д. М. Сандомирский, Колл. ж., 13, 267 (1950).
6. Б. В. Лукин, В. Касаточкин, Сб. «Исследования по физике и химии каучука и резины». Госхимиздат, 1950., стр. 74; Б. В. Лукин, ЖТФ, 21, 663 (1951); А. П. Александров, Ю. С. Лазурин, ДАН СССР, 45, 308 (1944).
7. Г. И. Баргенов, ДАН СССР, 84, 487 (1952).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.87+553.67

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Получено 8 XII 1972

Известно, что силикаты металлов находят широкое применение в ряде отраслей промышленности, например, при получении особо чистых оптических стекол. В этом отношении видное место занимают силикаты висмута.

Гаттов и Фрикке [1] при изучении системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ обнаружили в ней химические соединения $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{24}\text{Si}_9\text{O}_{40}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

В настоящей работе проведены исследования системы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ для выяснения возможности получения силикатов висмута.

Методами физико-химического анализа, измерения растворимости, удельной электропроводности, рН растворов и кажущегося объема осадков [2] показано, что при взаимодействии метасиликата натрия с нитратом висмута в водном растворе при $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Bi}^{+3} = 2$ в исходной смеси осаждается силикат висмута состава $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а при $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Bi}^{+3} = 3$ выделяется соединение, отвечающее составу $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Осадки подверглись термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам.

Экспериментальная часть

Методика исследования описана ранее [2].

К определенному постоянному количеству раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавлялись рассчитанные количества раствора Na_2SiO_3 . В качестве исходных продуктов применялись $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ марки «х.ч.».

Поскольку $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ подвергается сильному гидролизу, во избежание этого были приготовлены растворы с рН 2—1, 1М растворы Na_2SiO_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Исследование проводилось в интервале соотношений $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Bi}^{+3} = 0,1\text{—}4$. После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и производился его анализ. Кремнезем определялся солянокислым весовым методом, висмут—комплексометрическим титрованием трилоном „Б“ [3].

До соотношения $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Bi}^{+3} = 0,9$ происходит выделение гелеобразного SiO_2 высокой кислотности, от 0,9 до 2—осадков переменного состава. Кривая растворимости (рис. 1) показывает образование двух химических соединений: $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Bi}^{+3} = 2$ и 3, что подтверждается кривыми pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков в зависимости от отношения $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Bi}^{+3}$ (рис. 2).

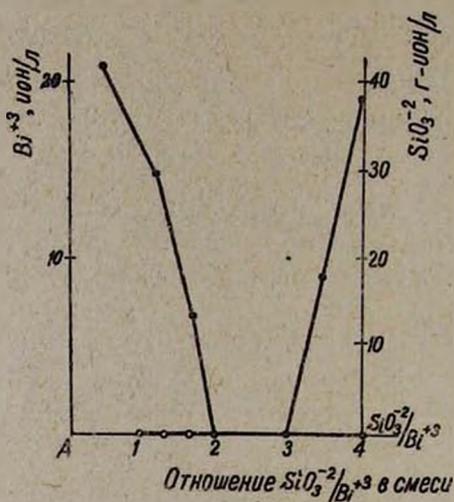


Рис. 1. Растворимость в системе $\text{BiNO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$.



Рис. 2. Зависимость pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков в зависимости от отношения исходной смеси.

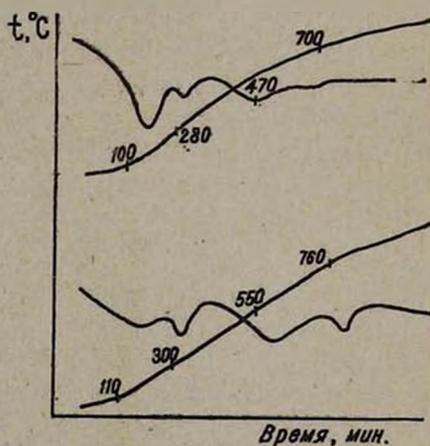


Рис. 3. Термограммы $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Полученные соединения были подвергнуты термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому исследованиям. На термограммах $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеется соответственно

4 эндотермических эффекта при 100, 280, 470, 700 и 110, 300, 550, 760° (рис. 3). Первые три эффекта связаны с удалением кристаллизационной и адсорбционной воды, последние, — по-видимому, с модификационным превращением.

Рентгенограммы силикатов висмута показывают, что $\text{Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ рентгенокристаллично, $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ рентгеноаморфно.

На основании кристаллооптических данных установлено, что выделенные соединения имеют средний коэффициент преломления: $N_{\text{с Bi}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}} = 1,734$, $N_{\text{с Bi}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}} = 1,753$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gallow G. H. Fricke, LS anorgan. allgem. Chem. 324, 287 (1963).
2. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, (1969).
3. Р. Пришибиль, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ., М., 1960.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

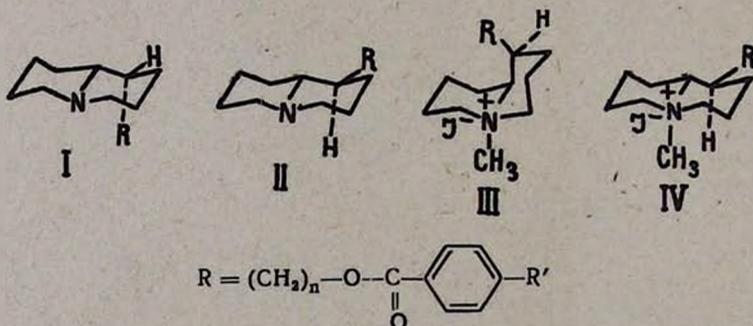
УДК 547.94

К СТЕРЕОХИМИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛУПИНАНА
 И ЭПИЛУПИНАНА

Ранее сообщалось [1,2] о синтезе ряда аминоспиртов—гомологов и производных лупинина и эпилупинина и лупининовых и гомолупининовых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот I.

С целью сравнительного исследования фармакологических свойств эфиров ряда лупинана и эпилупинана нами получены эпилупининовые и гомоэпилупининовые эфиры *n*-метокси- и *n*-этоксibenзойных кислот II. Синтез II осуществлен взаимодействием эпилупинина и гомоэпилупинина с хлорангидридами кислот в бензольном растворе по [2].

Получены II: *n* = 1, R' = OCH₃, выход 83%, [α]_D¹⁸ = 18 ± 1°, R_f (в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе CHCl₃:C₂H₅OH. (30:1) R_f 0,52, гидрохлорид с т. пл. 179—181°; *n* = 2, R' = OCH₃, выход 98%, [α]_D¹⁸ = 45,5°, R_f 0,52, гидрохлорид с т. пл. 164—165°; *n* = 1, R' = OC₂H₅, выход 80,5%, [α]_D¹⁸ = 7,8° ± 0,5, R_f 0,4, гидрохлорид с т. пл. 167—169°; *n* = 2, R' = OC₂H₅, выход 97,5%, [α]_D¹⁸ = 28 ± 1°, R_f 0,42, гидрохлорид с т. пл. 146—147°.



Учитывая решающее значение пространственного строения для фармакологической активности, мы изучили конфигурацию хинолизидиновой системы йодметилатов соединений I и II. В основаниях I и II, как и в лупинине (I, R = CH₂OH) и эпилупинине (II, R = CH₂OH), хинолизидиновая система имеет *транс*-сочленение колец, что подтверждается наличием характеристических «больмановских» полос поглощения в их ИК спектрах в области 2700—2800 см⁻¹. Введение CH₃ группы при пере-

ходе к йодметилатам должно приводить к сильному 1,3 диаксиальному взаимодействию в случае йодметилатов I, препятствующему сохранению *транс*-конформации.

Работами Гроу [3] и Садыкова с сотрудниками [4] было показано, что йодметилат лупинина имеет *цис*-сочленение колец хинолизидина, в то время как йодметилат эпилупинина сохраняет *транс*-конфигурацию, причем оксиметильные группы в обоих соединениях занимают экваториальные положения. Эти конфигурационные отличия четко отражаются в ПМР спектрах различием химических сдвигов протонов N—CH₃ групп.

Подобные же отличия в химических сдвигах сигналов N—CH₃ групп обнаружены нами в ПМР спектрах йодметилатов I и II (см. табл.). Отсюда естественно полагать, что и молекулы йодметилатов I стабилизируются переходом *транс*-хинолизидиновой системы в *цис*-хинолизидиновую и, следовательно, йодметилаты I и II должны иметь строение III и IV.

Таблица

Сигналы протонов N—CH₃ в ПМР спектрах йодметилатов III и IV

Соединения	n	R	R'	Химические сдвиги, м. д.
III	1		4-OCH ₃	3,70*
IV	1		4-OCH ₃	3,34*
III	2		4-OCH ₃	3,60*
IV	2		4-OCH ₃	3,24*
III	1		4-OC ₂ H ₅	3,68*
IV	1		4-OC ₂ H ₅	3,34*
III	2		4-OC ₂ H ₅	3,58*
IV	2		4-OC ₂ H ₅	3,24*
III		CH ₂ OH (лупинин)		3,00**; 3,22***
IV		CH ₂ OH (эпилупинин)		2,75**; 3,03***
III		(CH ₂) ₂ OH		3,22***
IV		(CH ₂) ₂ OH		3,03***
III		(CH ₂) ₃ OH		3,22***
IV		(CH ₂) ₃ OH		3,04***

* Спектр снят в CDCl₃; ** по данным [4]; спектр снят в HCl;
*** спектр снят в D₂O.

Сравнение спектров ПМР йодметилатов III и IV с n=1 со спектрами йодметилатов III и IV с n=2 выявляет факт смещения резонансных сигналов протонов N—CH₃ в последних на 0,1 м. д. в более сильное поле. Это, очевидно, объясняется экранирующим действием бензоильной группировки вследствие ее большей пространственной близости к N—CH₃ группе в эфирах гоморядов, что подтверждается также отсутствием сме-

щения сигнала протонов $N-CH_3$ при переходе от йодметилатов лупинина и эпилупинина к йодметилатам их высших гомологов.

Л. С. АРУТЮНЯН,
К. С. ЛУСАРАРЯН,
В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 30 II 1972

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, Р. А. Алексанян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 25, 66 (1972).
2. А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, М. С. Мурадян, Арм. хим. ж., 24, 271 (1971).
3. W. Gow, Austral. J. Chem. 11, 336 (1958).
4. Т. К. Юнусов, Т. К. Касымов, Ф. Г. Камаев, В. Б. Леонтьев, А. И. Ишбаев, А. С. Садыков, ХПС, 1971, 448.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 678.01.54+678.473.3

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

I. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

К. А. ТОРОСЯН, Э. С. ВОСКАНЯН, Г. М. МКРЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

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

Изучено хлорирование натурального каучука (НК) в растворе четыреххлористого углерода и исследовано влияние различных факторов на кинетику и свойства хлорированного каучука с целью разработки оптимальных условий хлорирования, обеспечивающих получение качественного хлорированного натурального каучука (ХНК) и интенсификацию процесса хлорирования.

Приведены кинетические кривые хлорирования НК при 40, 55 и 70°. Показано, что повышение температуры, особенно в последних стадиях хлорирования, способствует заметному увеличению скорости реакции.

Хлорирование ведется пропусканием газообразного хлора через 4—5%-ный раствор НК при перемешивании с постепенным повышением температуры от 20 до 74°. Продолжительность хлорирования при этом составляет 6 час., содержание связанного хлора—65—67%.

Введение в реакционную массу инициатора—азо-бис-изобутиронирила в количестве 0,04% веса каучука ускоряет хлорирование в 1,5 раза.

Установлено, что изменение пластичности исходного каучука (0,65—0,75 по Карреру) и применение кислорода в процессе хлорирования позволяют получить ХНК с различными молекулярными весами.

На основании проведенной работы разработаны оптимальные условия хлорирования НК, приводящие к получению высококачественного ХНК, которые могут найти широкое применение в лакокрасочной промышленности и в других областях народного хозяйства.

Полученный ХНК имеет следующие показатели:

содержание хлора, %	—65—67
температура разложения	—не менее 130
стандартная вязкость 20%-ного раствора в ксилоле при 20°, сст	10—60
стабильность растворов	не менее 1 часа

Приведены ИК спектры поглощения различных образцов хлоркаучуков и физико-механические показатели лаков и эмалей, полученных на основе ХНК.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—6276—73 Деп.
от 12 июня 1973

Поступило 21.XII.1971.

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

МАНВЕЛ ГАРЕГИНОВИЧ МАНВЕЛЯН

(К 60-летию со дня рождения)

27 сентября исполнилось шестьдесят лет одному из крупных химиков-неоргаников республики—Манвелу Гарегиновичу Манвеляну, посвятившему много лет плодотворной деятельности исследованиям в области общей и неорганической химии, поискам эффективных путей использования минеральных богатств Армянской ССР, систематически проводящему работу по внедрению результатов научных исследований в народное хозяйство, по расширению областей применения новых неорганических веществ.



Предложенный М. Г. Манвеляном способ комплексной переработки нефелиновых сиенитов, на основе которого строится разданский горно-химический комбинат, обеспечит народное хозяйство такими важными продуктами, как портланд-цемент, метасиликаты калия и натрия, ереваниты, кремнезем высокой чистоты, а алюминиевую промышленность республики—местным сырьем.

Под руководством М. Г. Манвеляна разработан способ переработки украинских мариуполитов, чешских фонолитов и хвостов болгарских

медных руд. На базе сложных горных пород им впервые осуществлено получение стекловолокна, а из него—стеклоткани, послужившее основой технологии севанского завода «Стеклоизоляция». На базе ереванита под его руководством на арзинском заводе впервые получены опытные образцы армянского хрусталя.

М. Г. Манвелян является автором около 200 научных работ, в том числе ряда монографий, 40 авторских свидетельств, он постоянно уделяет большое внимание подготовке научных кадров, ведет общественную работу.

Свое 60-летие М. Г. Манвелян встречает полный сил и энергии.

Президиум и Отделение химических наук АН Армянской ССР и редакция Армянского химического журнала сердечно поздравляют Манвела Гарегиновича Манвеляна с 60-летием и желают ему многих лет здоровья, счастья и новых творческих успехов на благо нашей Родины.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Շահինյան Ա. Ա. — *Խզման միջոցով շղթայի փոխանցման (ԽՇՓ) ռեակցիայի ազդեցութիւնը, ստացվող պոլիմերի միջին պոլիմերման աստիճանները և մոլեկուլա-կշռային բաշխման վրա* 793

Բեյլերյան Ն. Մ., Օղաբաշյան Բ. Ա., **Չալքիլյան Հ. Հ.** — *Երբորդային բուտիլի հիդրոգերոքսիդ-տրիէթիլամին և երբորդային բուտիլի հիդրոգերոքսիդ-պրիպերիդին համակարգերով հարուցված ալիլիամիդի պոլիմերման կինե-աիկան և մեխանիզմը* 805

Ֆնորգանական և անալիտիկ բիմիա

Քառայան Վ. Մ., Գալստյան Ա. Գ. — *Ռենիումի էքստրակցիոն-արտորգիոմետ-րիկ որոշումը հիմնային ներկ ալըրիֆուլինով* 812

Օրգանական բիմիա

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Կ. Լ. — *Չնաղեցած միացութիւնները ռեակցիաներու X. Կարրոնաթթուներէ անհիդրիդներու և հալոգենհլոգրիդներու միացումը 2-քլորբուտադինին: 3-Քլոր-1,3-հեքսադին-5-ոնի մի քանի փոխար-կումներ* 817

Մազոյան Ս. Գ., Գյուղայան Ջ. Ի., Սահակյան Ալբ. Ա., Հակոբյան Լ. Ա. — *Վինիլ-ացետիլենային ալիոններու տեղակալված պրոպարգիլային էթերները ներմոլեկուլային արմատացում* 822

Ջալինյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Դանդյան Մ. Տ. — *α-Ալիլ-α-(α-օքսիէթիլ)-գլուտարաթթուներու սինթեզ և նրանց փոխարկումները* 827

Արսենյան Հ. Ի., Գյուլբագարյան Ա. Խ., Առաքելյան Ս. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — *α-Ալիլ-δ-օքսի-γ-վալերոլակտոններու փոխադրումը էթիլէնդիամինի հետ Գյուլի-Բիլյան Հ. Ա., Պապոյան Լ. Ս., Թաղևոսյան Գ. Տ. — Տեղակալված 6-դիալ-կիլամինա-2-հեքսեններ* 832

Հովսեփյան Թ. Ի., Պետրոսյան Ա. Ս., Հարոյան Հ. Ա. — *Գուանիդինի սծանցյալ-ներու XVI. Ալիլիլված 4-ալիօքսիֆենիլացետոնիտրիլներու և տեղակալված գուանիդիններու սինթեզ* 843

Իրադյան Մ. Ա., Հարոյան Հ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — *2-(4-Հալոիդբենզիլ)-2-իմի-դազոլիններ* 850

Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Բաղդասարյան Կ. Ա., Իճնիկյան Մ. Հ. — *Տրիբուտիլրոտանի փոխազդեցութիւնը γ,γ'-դիմէթիլալիլ խումբ պարու-նակող էթերներու հետ* 855

Բաղդասարյան Ռ. Վ. — *Պոլիէթրոպարենի միջին մոլեկուլային կշռի մոլեկուլա-կշռային և ճյուղավորվածութիւնը ազդեցութիւնը նրա վուկանիդատի ֆիզիկա-մեխանիկական և շահագործման հատկութիւններու վրա* 860

Կարն հաղորդումներ

Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Է. Բ. — *20°C-ում Bi(NO₃)₃ — Na₂SiO₃—H₂O համակարգի ուսումնասիրութիւն* 865

Նամակներ խմբագրութեանը

Հարությունյան Լ. Ս., Լուսարարյան Կ. Ա., Մնացականյան Վ. Հ. — *Հուպինանի և էպիլուպինանի մի քանի սծանցյալներու տարածաքիմիայի մասին* 868

ԳԵՏԻՀԻ-Ում զեպոնացված հողվածներու անոսացիաներ և ռեֆերասներ

Թորոսյան Կ. Ա., Ոսկանյան Է. Ս., Մկրյան Գ. Մ., Կարապետյան Ն. Գ. — *Պոլի-մերներու քիմիական փոխարկութիւններ: I. Բնական կառուցուկի բլորման պրոցեսի ուսումնասիրութիւն* 871

Հօբելյանական սարեքվեր

Մանվելյան Մ. Գ. (ծննդոյան 60-ամյակի առթիւ) 873

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Шагинян А. А.* — Влияние реакции передачи цепи с разрывом (ПЦР) на средние степени полимеризации и молекулярновесовое распределение полимера 793
- Бейлерян Н. М., Одабабян Б. А., Чалтыкян О. А.* — Кинетика и механизм полимеризации акриламида, инициированной системами гидроперекись *трет*-бутила—триэтиламин и гидроперекись *трет*-бутила—пиперидин 805

Неорганическая и аналитическая химия

- Тараян В. М., Гайбакян А. Г.* — Экстракционно-адсорбциометрическое определение рения основным красителем акрифлавином 812

Органическая химия

- Баданян Ш. О., Саркисян К. Л.* — Реакции непредельных соединений. X. Присоединение галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот к 2-хлорбутадиеву-1,3. Некоторые превращения 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она 817
- Мацоян С. Г., Гезалян Дж. И., Саакян Альб. А., Акопян Л. А.* — Внутримолекулярная ароматизация замещенных пропаргильных эфиров винилацетиленовых спиртов 822
- Залинян М. Г., Арутюнян В. С., Дангян М. Т.* — Синтез эфиров α -алкил- α -(α' -оксиэтил)глутаровых кислот и их превращения 827
- Арсенян Г. Б., Гюльнзарян А. Х., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Взаимодействие α -алкил- δ -окси- γ -валеролактонов с этилендиамином 832
- Гюли-Кевхян Р. С., Папоян Л. С., Татевосян Г. Т.* — Замещенные б-диалкиламиногексены-2 837
- Овсепян Т. Р., Петросян А. С., Ароян А. А.* — Производные гуанидина. XVI. Синтез алкилированных 4-алкоксифенилацетонитрилов и замещенных гуанидинов 843
- Ирадян М. А., Ароян Р. А., Ароян А. А.* — 2-(4-Галоидбензил)2-имидазолины 850
- Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие трибутилборана с эфирами, содержащими γ, γ -диметилаллильную группу 855
- Багдасарян Р. В.* — Влияние среднего молекулярного веса, МВР и разветвленности полихлоропрена на физико-механические и эксплуатационные свойства его вулканизатов 860

Краткие сообщения

- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б.* — Исследование системы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C 865

Письма в редакцию

- Арутюнян Л. С., Лусарарян К. С., Мнацаканян В. А.* — К стереохимии некоторых производных лупинана и эпилупинана 868

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Торосян К. А., Восканян Э. С., Мкрян Г. М., Карапетян Н. Г.* — Химические превращения полимеров. I. Изучение процесса хлорирования натурального каучука 871

Юбилейные даты

- Манвелян М. Г.* — К 60-летию со дня рождения 873

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Shahinian A. A.* — The Influence of Chain Transfer with rupture, on the Average Degree of Polymerization and the Molecular Weight Distribution of Polymers 793
- Beylerian N. M., Odabashian B. A., Chaltikian H. H.* — Kinetics and Mechanism of Acrylamide Polymerization, Initiated by *tert*-Butyl Hydroperoxide-Triethylamine and *tert*-Butyl Hydroperoxide-Piperidine Systems 805

Inorganic and Analytical Chemistry

- Tarayan V. M., Galbakian A. G.* — Extraction-Absorbion Determination on of Rhenium with Basic Dye Acriflovine 812

Organic Chemistry

- Badanian Sh. H., Sarkissian K. L.* — Reactions of Unsaturated Compounds. X. The Addition of Acyl Halides and Anhydrides to 2-Chlorobutadiene. Conversions of 3-chloro-1,3-hexadiene-5-on 817
- Matsuyan S. G., Gezalian J. I., Sahakian Alb. A., Akopian L. A.* — Intramolecular Aromatization of Substituted propargylic ethers of Vinylacetylenic Alcohols 822
- Zalinian M. G., Aroutiunian V. S., Danghian M. T.* — Synthesis and Transformation of α -alkyl- α -(α' -oxyethyl)glutaryc Acids 827
- Arsenian H. B., Gjulnazarian A. Kh., Arakelian S. V., Danghian M. T.* — Reaction of α -alkyl- δ -hydroxy- γ -valerolactons with Ethylendiamine 832
- Gyuli-Kevkhian L. S., Papoyan L. S., Talevossian G. T.* — Substituted 6-Di-alkylamino-1-hexines 837
- Hoosepian T. R., Petrossian A. S., Haroyan H. A.* — Guanidine Derivatives. XVI. Synthesis of Alkylating 4-Alkoxyphenylacetonitriles and Substituted Guanidines 843
- Iradian M. A., Haroyan H. H., Haroyan H. A.* — 2-(4-Halobenzyl)-2-imidazolines 850
- Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Badalian K. S., Injikian M. H.* — The Interaction of Tributylboron with Ethers Containing a γ,γ -Dimethylallyl Group 855
- Bagdassarian R. V.* — The Effect of Average Molecular Weight, Molecular-Weigh Distribution and Branching of Polychloroprene on the Physical-Mechanical Properties of its Vulcanizates 860

Short Communications

- Manvelian M. G., Galstian V. D., Hovhanissian E. B.* — A Study of the System $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ at 20°C 865

Letters to the Editor

- Haroutynian L. S., Lousararian R. S., Mnatsakanian V. H.* — Stereochemistry of Some Derivatives of Lupinine and Epilupinane 868

Abstracts of Articles Filed at the All-Union Institute of Scientific and Technical Information

- Torossian A. A., Voskanian E. S., Mkrian G. M., Karapetian N. G.* — The Chemical Transformations of Polymers. I. Studies on the Chlorination Process of Natural Rubber 871

Anniversaries

- Manvelian M. G.* — (ՍՅՆՏԵՏԻԿԱԿԱՆ ԴՐՈՒՄ) 873

