

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՎՏՈՐԻՏԵՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Կ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղնոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ա. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамунян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.944.03+546.763

КИНЕТИКА СЕЛЕКТИВНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ХРОМОВЫХ
 РУД ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Я. Е. ВИЛЬНЯНСКИЙ и В. А. МАРТИРОСЯН

Уральский политехнический институт (Свердловск)

Поступило 31 V 1972

С целью решения ряда технологических вопросов изучена кинетика высокотемпературного хлорирования хромовых руд хлористым водородом. Выведены общие кинетические уравнения, описывающие кинетику хлорирования окислов железа и магния в хромовом концентрате.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 9.

Кинетика высокотемпературного селективного хлорирования хромовых руд хлористым водородом не изучена. Ее изучение представляет интерес для решения некоторых технологических вопросов.

Исследование кинетики процесса селективного хлорирования велось в горизонтальной трубчатой печи. В кварцевую трубку ($l=1200$ мм, $d=25$ мм), находящуюся в печи, помещалась кварцевая лодочка с навеской 2,5 г тонкоизмельченной хромовой руды ($-0,150$ мм) и восстановителя ($-0,150$ мм). В качестве восстановителя взят нефтекокс ($\sim 85\%$ С, $\sim 12\%$ летучих и $\sim 3\%$ золы) в количестве 120% от стехиометрически необходимого углерода для связывания окисей железа до дихлорида (1,995 г для 100 г руды). Использовался концентрат хромовых руд Севанского месторождения Арм. ССР состава (%): Cr_2O_3 51,29; FeO 1,56; Fe_2O_3 20,33; Al_2O_3 10,45; SiO_2 2,04; CaO 0,02; NiO 0,169; CoO 0,046 [1,2]. Газообразный хлористый водород получался действием серной кислоты на расплав эвтектической смеси $\text{KCl}-\text{NaCl}$, тщательно очищался и просушивался. Навеска нагревалась и охлаждалась в токе обескислороживаемого высушиваемого аргона.

Скорость потока хлористого водорода (0,025 л/мин) позволяла элиминировать влияние внешней диффузии хлористого водорода к твердым частицам руды. Опыты проводились при 1273, 1423, 1473°К и при содержании в дутье 100, 80 и 50% HCl .

Кинетические данные были обработаны по уравнению

$$V = KC_{\text{HCl}}^m, \quad (1)$$

где V — скорость хлорирования, $г-ат$ металла/мин², из единицы массы,
 K — коэффициент пропорциональности;
 m — порядок реакции по хлористому водороду.

Для расчета скоростей и пояснения некоторых закономерностей использовалось топокинетическое уравнение [3, 4]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (2)$$

и его дифференциальная форма

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = nK \frac{1}{\tau^n} [-\lg(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}} (1-\alpha), \quad (3)$$

где α — степень хлорирования, %; τ — время от начала опыта, мин;
 K и n — постоянные.

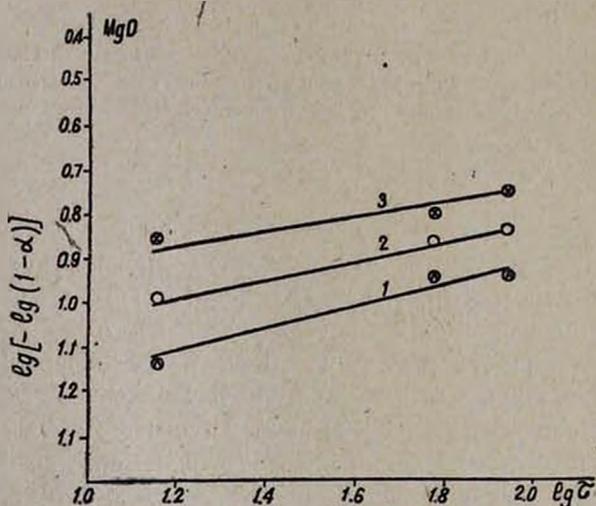


Рис. 1. Зависимость $\lg [-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ для окиси магния при хлорировании хромитового концентрата:
 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

Зависимость $\lg [-\lg(1-\alpha)] = n\tau + \lg(K \lg e)$ в координатах $\lg [-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ для окиси магния описывается прямыми (рис. 1), а для железа ломанными линиями (рис. 2), состоящими из двух ветвей. Это свидетельствует о том, что хлорирование окиси железа в хромовом концентрате протекает в две стадии. Согласно Саковичу [5], по величине показателя n и тангенсу угла наклона прямых можно приблизительно судить о режиме протекания процесса. В данном случае все ветви почти параллельны друг другу как для окиси железа, так и для окиси магния. Значения n приведены в табл. 1.

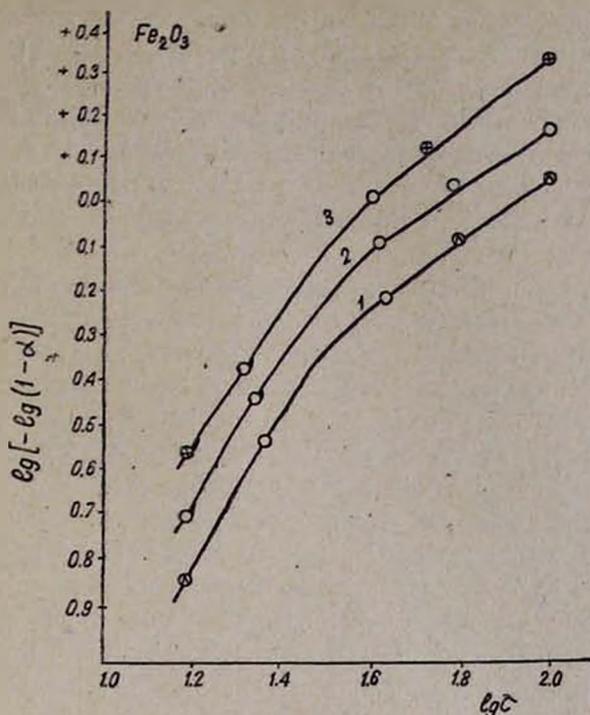


Рис. 2. Зависимость $\lg[-\lg(1-a)]$ от $\lg \tau$ для окиси железа при хлорировании хромитового концентрата: 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

Таблица 1

Значения n в зависимости от температуры для оксидов железа и магния при хлорировании хромитового концентрата

T°, K	Fe_2O_3		MgO
	n_1	n_2	n
1273	2,070	0,790	0,366
1373	2,040	0,780	0,360
1423	1,770	0,680	0,357

Для окиси железа значения n_1 для начальной стадии хлорирования (50—60% при 1423°, 35—45% при 1373° и 17—25% при 1273°K) больше единицы, а для конечной (n_2) и для хлорирования окиси магния (n) меньше единицы.

Можно полагать, что процесс хлорирования окиси железа в начальной стадии лежит в кинетической, а в конечной — в диффузионной области. Переход процесса из кинетической в диффузионную область, по всей вероятности, связан с восстановлением окиси железа в закись (перекри-

сталлизация шпинельной решетки и появление вюститной фазы), а также с заметным появлением жидких фаз (FeCl_2 , MgCl_2), что создает большое диффузионное сопротивление для проникновения хлористого водорода в глубину зерен, тем более, что в начальный момент вся окись железа быстро реагирует на поверхности, и дальнейший ход процесса зависит не только от кинетического характера реакции окиси железа с хлористым водородом, но и от диффузии в слой непрореагировавшей руды.

Судя по расчетам, процесс хлорирования окиси магния протекает в диффузионной области. Можно полагать, что с самого начала процесс, в основном, замедляется из-за диффузии хлористого водорода через пленку жидкого хлорида магния. Хлорирование окиси магния в хромовом концентрате происходит быстрее, чем в свободной окиси [6]. Вероятно, этому способствует увеличение реакционной способности свежееобразованной окиси магния из шпинельной решетки в виде твердого раствора FeO-MgO (или фазы MgO) при восстановлении хромшпинелидов углеродом. Но, как видно из литературных данных [7, 8], из хромитового концентрата не удается полностью извлечь окись магния, т. к. часть ее при восстановлении шпинелидов остается в виде алюмината и хромата магния (шпинельная фаза). По-видимому, этим и объясняется тот факт, что в хромитовом концентрате окислы хрома и алюминия [4] почти не хлорируются.

На основании уравнений (2) и (3) рассчитаны константы скоростей для процесса хлорирования окиси железа и магния хлористым водородом. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Зависимость константы скорости хлорирования (K_c)
для окислов железа и магния от температуры
при хлорировании хромитового концентрата
(г руды/г-ат⁻¹ · сек⁻¹)

T°, К	Ж е л е з о		Магний
	K_{c_1}	K_{c_2}	K_c
1273	0,01840	0,00443	0,00165
1373	0,03310	0,01010	0,00362
1423	0,04950	0,01210	0,00545

Как видно, в обоих случаях с повышением температуры скорость хлорирования окислов растет, что связано с увеличением давления насыщенных паров получающихся хлоридов.

Зависимость $\lg K_c$ от обратной температуры дает возможность рассчитать значения кажущейся энергии активации для реакции окислов железа и окиси магния с хлористым водородом. Для Fe_2O_3 получаем $E_1 = 101$, $E_2 = 67,2$, для MgO $E = 118$ кдж/моль.

Значения кажущейся энергии активации для начальной стадии хлорирования окислов железа (K_c) подтверждают кинетический характер процесса, а для конечной стадии (K_{c_2}) оно немного превышает значение, принятое для диффузионного режима в связи с появлением пленки жидких хлоридов ($FeCl_2$ и $MgCl_2$). Эта пленка влияет на значения кажущейся энергии активации для окиси магния. Здесь значения кажущейся энергии активации также больше, чем следовало ожидать исходя из значения n .

Процесс хлорирования окислов железа и магния из хромитовых руд характеризуется следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{в общем виде} \quad K_c &= K_0 e^{-\frac{A}{RT}}; \\ \text{для } Fe_2O_3 \quad K_{c_1} &= 1,28 e^{-\frac{5280}{RT}}, \quad K_{c_2} = 1,89 e^{-\frac{3510}{RT}}, \\ \text{для } MgO \quad K_c &= 2,22 e^{-\frac{6228}{RT}}. \end{aligned}$$

Скорость хлорирования по мере протекания процесса непрерывно падает, что связано с уменьшением диффузионного сопротивления по ходу процесса, т. е. концентрация хлористого водорода в потоке во время опыта—величина постоянная. Изменение скорости процесса определяется только изменением величины K из уравнения (1), являющейся функцией реакционной поверхности и диффузионного сопротивления. Поэтому сравнение скорости хлорирования окиси железа и окиси магния, осуществляемого при различных условиях, можно производить лишь при одинаковой степени хлорирования материала, когда величины реакционной поверхности и диффузионного сопротивления для этих окислов соизмеримы.

Логарифмическая форма зависимости (1) для Fe_2O_3 и MgO изображается рядом параллельных прямых, каждая из которых соответствует определенной температуре. Тангенс угла наклона прямых представляет собой кажущийся порядок реакции по хлористому водороду.

Таблица 3
Кажущийся порядок реакции по HCl
для окислов Fe_2O_3 и MgO

T, °K	Fe_2O_3		MgO
	I	II	
1273	1,12	0,803	0,98
1323	1,28	0,850	0,99
1423	1,27	0,863	0,99

Переменный по температуре порядок реакции по хлористому водороду для начальной стадии хлорирования окиси железа больше единицы,

что еще раз свидетельствует о кинетическом характере начального процесса. Рис. 3 и 4 позволяют определить величину коэффициента K для каждого значения степени хлорирования окислов железа и магния при хлорировании хромитового концентрата. Для начальной стадии хлорирования окиси железа эта зависимость представлена в виде уравнения прямой:

$$\lg K = a + b\alpha; \quad K = 10^a \cdot 10^{b\alpha}.$$

Коэффициент, соответствующий тангенсу угла наклона параллельных прямых при трех температурах, т. е. величина « b », постоянна для всех температур и равна 0,428. Величина « a » зависит только от температуры. Таким образом, коэффициент K состоит из константы скорости процесса $10^a = K_c$ и $10^{b\alpha}$, характеризующей степень изменения реакционной поверхности и диффузионного сопротивления по ходу хлорирования.

Для конечной стадии хлорирования окиси железа и для хлорирования окиси магния хлористым водородом точки удовлетворительно ложатся на прямую при зависимости $\lg K$ от $\lg K_0 + b'(1 - \alpha)$.

Эта стадия характеризуется следующим уравнением:

$$\lg K = \lg K_0' + b \lg (1 - \alpha); \quad K = K_0' (1 - \alpha)^{b'};$$

здесь K_0' тоже зависит только от температуры и является константой скорости процесса, « b' » — величина, постоянная для любой температуры, и для $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,500$, для $\text{MgO} = 0,110$. В целом сомножитель $(1 - \alpha)^{b'}$ характеризует изменение скорости за счет изменения реакционной поверхности и толщины диффузионного слоя. При соответствующих значениях величина этого сомножителя пропорциональна величинам переменного коэффициента, входящего в уравнение Яндера [9].

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_{\text{Я}} \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}, \quad \text{где} \quad \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}} = A,$$

α — степень хлорирования, %; τ — время, сек; $K_{\text{Я}}$ — коэффициент Яндера, что также служит доказательством диффузионного характера конечной стадии хлорирования окиси железа и хлорирования окиси магния. Следовательно, при 1273—1423°K процесс хлорирования хромитовой руды хлористым водородом описывается двумя кинетическими уравнениями.

Для начальной стадии хлорирования Fe_2O_3

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = K_0 C_{\text{HCl}}^m \cdot 10^{+b\alpha}$$

или

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^I = 1,28e^{-\frac{5280}{RT}} \cdot C_{\text{HCl}}^{1,27} \cdot 10^{-0,428\alpha};$$

для конечной стадии хлорирования

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{II} = 1,89e^{-\frac{3510}{RT}} \cdot C_{\text{HCl}}^{0,86} (1 - \alpha)^{0,500}.$$

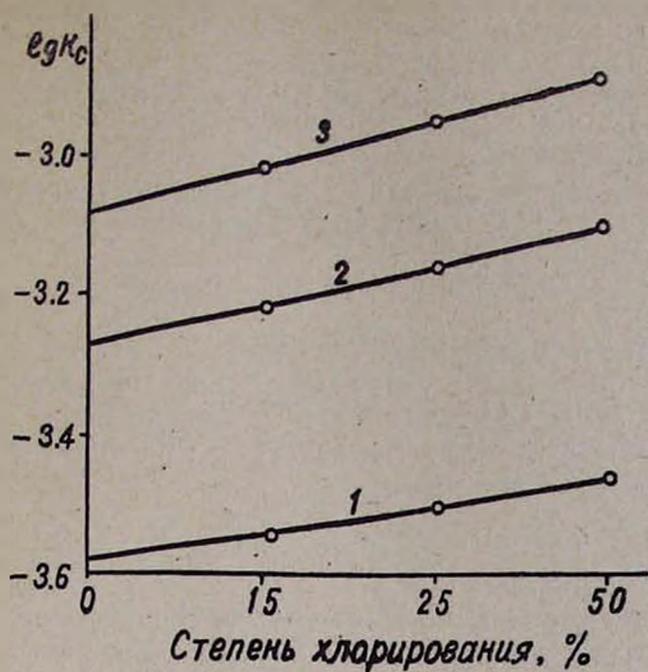


Рис. 3. Зависимость $\lg K_c$ от α для начальной стадии хлорирования окиси железа: 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

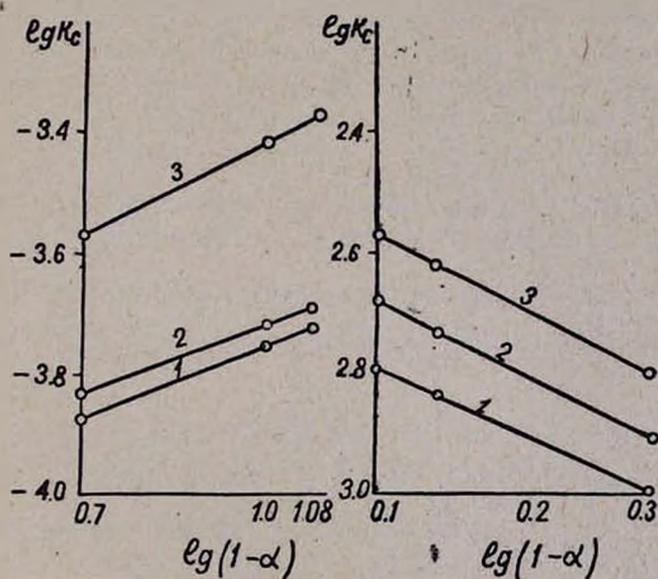


Рис. 4. Зависимость $\lg K_c$ от $\lg(1-\alpha)$ для конечной стадии хлорирования окиси железа и для хлорирования окиси магния в долях единицы: 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

Для хлорирования MgO

$$V_{MgO} = 2,22e^{-\frac{6228}{RT}} \cdot C_{HCl}^{0,990} (1 - \alpha)^{0,110}.$$

ՔԼՈՐԱՋՐԱՄՆՈՎ ՔՐՈՄԻՏԱՑԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ
ՔԼՈՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

ՅԱ. Ե. ՎԻԼՆՅԱՆՍԿԻ և Վ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Մի շարք տեխնոլոգիական հարցեր լուծելու տեսակետից հետաքրքրու-
թյուն է ներկայացնում քլորաջրածնով քրոմիտային հանքերի բարձր ջերմաս-
տիճանային քլորման կինետիկայի ուսումնասիրությունը:

Աշխատանքում քրոմիտների ընտրողական քլորացման կինետիկական
սովյալները մշակվել են

$$V = KC_{HCl}^m \text{ և } \alpha = 1 - e^{-Kt^n}$$

բանաձևերի օգնությամբ:

Հաշվումները ցույց են տվել, որ ակտիվացման էներգիաների մեծություն-
ները, ինչպես նաև n և m գործակիցների մեծությունները հաստատում են, որ
քրոմիտային հանքերը ընտրողաբար քլորելիս ($1273-1423^\circ K$) քլորաջրած-
նով երկաթի օքսիդի քլորումը կատարվում է 2 փուլով, կինետիկական տի-
րույթից անցնելով դիֆուզիոնին, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորումն ընկած
է միայն դիֆուզիոն տիրույթում:

Մեկնաբանված են այդ երևույթի պատճառները և առաջարկված են ընդ-
հանուր կինետիկական բանաձևեր այդ տիրույթներում քլորման պրոցեսը
նկարագրելու համար:

THE KINETICS OF SELECTIVE CHLORINATION OF CHROMITE ORES BY HYDROGEN CHLORIDE

Ya. Ye. VILNIANSKI and V. A. MARTIROSIAN

High temperature chlorination of chromite ores has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мартиросян, Я. Е. Вильнянский, В. А. Зотова, С. Л. Рохлин, М. В. Дарбинян, Инф. бюлл. ЦНИИ Чер. мет, № 2, 35 (1967).
2. В. А. Мартиросян, Я. Е. Вильнянский, В. А. Зотова, М. В. Дарбинян, Промышл. Ар-
мения, № 3, 36 (1969).
3. Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, 52, 575 (1946).
4. П. Н. Белькович, Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, № 5, 127 (1952).
5. Г. В. Сакович, Уч. зап. Томского ун-та, № 26 (1955).
6. С. С. Лисняк, А. М. Беликов, А. Н. Морозов, Тр. НИИМ, вып. IV, 3, Челябинск, 1961.
7. С. С. Лисняк, Н. Ф. Евсеев, Сб. научн. техн. тр. НИИМ, вып. III, Челябинск, 1961,
стр. 12.
9. W. R. Jander, Anorg. Chem., 163, № 1, 25 (1927).

УДК 542.91+678.763.2+678.031.8

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СИНТЕЗА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

А. А. ШАГИНЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН и М. А. АРЗУМАНЯН

Горисский физико-технический центр,
Ереванский государственный университет,
Ереванский хим. комбинат им. С. М. Кирова

Поступило 28 VII 1972

Изучены причины, приводящие к сильному росту вязкости эмульсионной системы при синтезе высококонцентрированных латексов. Установлено, что увеличение вязкости происходит, в основном, на мицеллярном этапе полимеризации вследствие агрегации полимерно-мономерных частиц, приводящей к связыванию части свободной воды системы.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

Примерно половина производимых в мире синтетических латексов применяется в высококонцентрированном (ВК) виде, с содержанием 58—60% сухого вещества. Такие ВК латексы, обычно, получают из среднеконцентрированных (40—45% сух. вещества) физическими методами концентрирования, требующими больших затрат средств и времени.

До настоящего времени не осуществлен синтез ВК полихлоропреновых и ряда других латексов непосредственно в процессе полимеризации, т. е. на первом этапе полимеризации (~10—20% конверсии) вязкость эмульсионной системы сильно возрастает, часто переходя в неподвижную массу, нарушается технологический режим и процесс становится неуправляемым.

Целью данной работы является установление причин, приводящих к сильному росту вязкости эмульсионной системы и разработка рецептуры синтеза ВК латексов на базе хлоропрена.

Влияние рода и концентрации эмульгатора на вязкость системы и кинетику полимеризации

Анализ данных по синтезу ВК латексов показывает, что род и концентрация эмульгатора оказывают существенное влияние не только на скорость полимеризации, но и на вязкость полимеризационной системы. Поэтому нами испробован ряд эмульгаторов, применяемых в производстве синтетических каучуков: алкилсульфонаты натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$, отечественный и производства ГДР Е-30, К-30, некаль, лейканол, олеат и додецилсульфат натрия (дюпанол АW), натриевые мыла обыкновенной и диспропорционированной каифоли (резинат и

дрезинат натрия). Полимеризация проводилась при 42° , инициатор—персульфат калия 0,6% на мономер, рН системы 9—10 поддерживался гидроокисью натрия или аммония. Концентрация эмульгатора С. (или смеси эмульгаторов) варьировалась в пределах 1,5—4% на мономер.

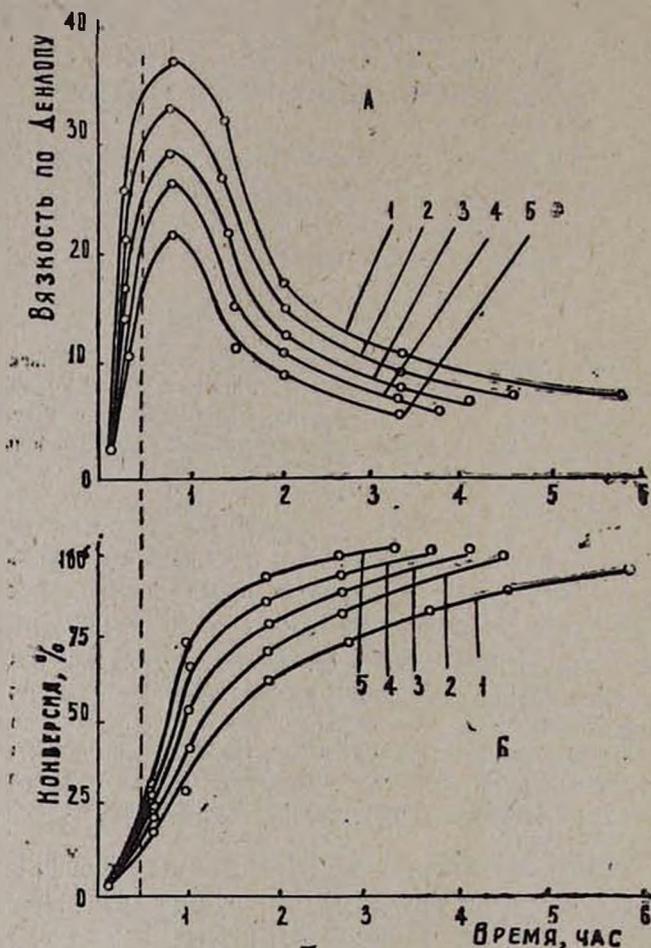


Рис. 1. Влияние количества 2,3-дихлорбутадена-1,3 (ДБХ) на вязкость системы (А) и на кинетику полимеризации (Б). Эмульгатор—дрезинат натрия 2,5% + Е-30 1%. Темп. полимеризации 42° . 1—Хлоропрен (ХП) 100; 2—ХП 90+10 ДБХ; 3—ХП 85+15ДБХ; 4—ХП 90+10ДБХ+0,3 NaCl; 5—ХП 90%+10% ДБХ+0,3% буры. Начало максимумов соответствует концу мицеллярного этапа полимеризации.

Исследования показали, что во всех случаях синтеза ВК хлоропреновых и сополимерных латексов вязкость системы резко увеличивается в мицеллярном этапе полимеризации. Начиная с конверсии 40—50%, происходит значительное снижение вязкости, что соответствует резкому уменьшению соотношения мономер/полимер (M/P) в полимерно-моно-

мерной (ПМ) частице. С увеличением C_0 пик вязкости системы увеличивается. При смеси эмульгаторов (Е-30+канифоль) чем больше доля Е-30, тем выше пик вязкости системы.

На рис. 1 приведены данные измерений для одной системы, поскольку эти закономерности характерны и для остальных исследованных систем по синтезу хлоропреновых, а также двойных и тройных сополимерных ВК латексов на базе хлоропрена.

Некоторые соображения о причинах увеличения вязкости эмульсионной системы

Было установлено [1], что основным независимым рецептурным параметром эмульсионной полимеризации является концентрация инициатора в слое эмульгатора на поверхности ПМ частицы (C_n). Поскольку слой эмульгатора на одной ПМ частице является самостоятельно действующей полимеризационной ячейкой (ПЯ), то C_n определится не просто концентрацией инициатора (C_n) и эмульгатора (C_0) в системе, а тем, сколько ПМ частиц соответственно ПЯ образуется в единице объема системы при данных значениях C_n и C_0 . Теория и опыт показывают, что от C_n зависит не только скорость образования ПМ частиц, но и скорость захвата несодержащих растущей цепи мицелл ПМ частицами, чем и определяется соотношение мономер/полимер в ПМ частице. По данным Харкинса [2] скорость захвата мицелл ПМ частицами, примерно, на 3 порядке больше скорости образования новых частиц из мицелл. Если исходить из предположения, что мицеллы при переходе на поверхность ПМ частицы все свое содержимое (солюбилизованные и адсорбированные вещества) передают ПМ частице [1], то станет понятным, почему отношение M/P имеет максимальное значение на мицеллярном этапе полимеризации. Работами по полимеризации хлоропрена и стирола было установлено [1, 2], что в широком интервале изменения C_0 отношение M/P имеет наибольшее значение (от 2 до 4) в мицеллярном этапе. Эти данные дают основание полагать, что основным параметром, приводящим к увеличению M/P , является концентрация мицелл.

Очевидно, что увеличение M/P приведет к уменьшению внутренней вязкости самой частицы и к увеличению степени отклонения формы ПМ частицы от сферической при перемещении ее в среде. Последнее обстоятельство создаст условия для агрегирования маловязких эллипсоидальных ПМ частиц между собою, связывая часть свободной воды. Это приведет к увеличению вязкости эмульсионной системы. Уменьшение M/P по ходу полимеризации приведет к уменьшению устойчивости, а при определенном значении M/P —к разрушению агрегатов и высвобождению изолированной части воды.

По всей вероятности, на процесс агрегирования и на количество связанной воды значительное влияние оказывают физико-химические особенности адсорбированных на поверхности слоя эмульгатора молекул, радикалов и ионов (например, NH_4OH и амины). Поскольку при всех

концентрациях эмульгатора максимальное значение M/P очевидно и минимальное значение внутренней вязкости частицы наблюдается на мицеллярном этапе полимеризации, то сильное повышение вязкости эмульсионной системы следовало бы ожидать в конце мицеллярного этапа, что и наблюдается в опытах (рис. 1).

Из вышеизложенного следует, что уменьшение C_e приведет к уменьшению захвата мицелл ПМ частицами и уменьшению M/P и, следовательно, к увеличению конверсионного предела стационарного этапа полимеризации. Кроме того, уменьшение M/P ослабит эффект агрегирования частиц и роста вязкости системы. И действительно, проведенные нами опыты по полимеризации хлоропрена показали, что при малых значениях C_e (1—2%) и низкой температуре полимеризации (25—30°) максимальное значение M/P в частице не превышает 1,6. Подобные данные получены и Харкинсом [2].

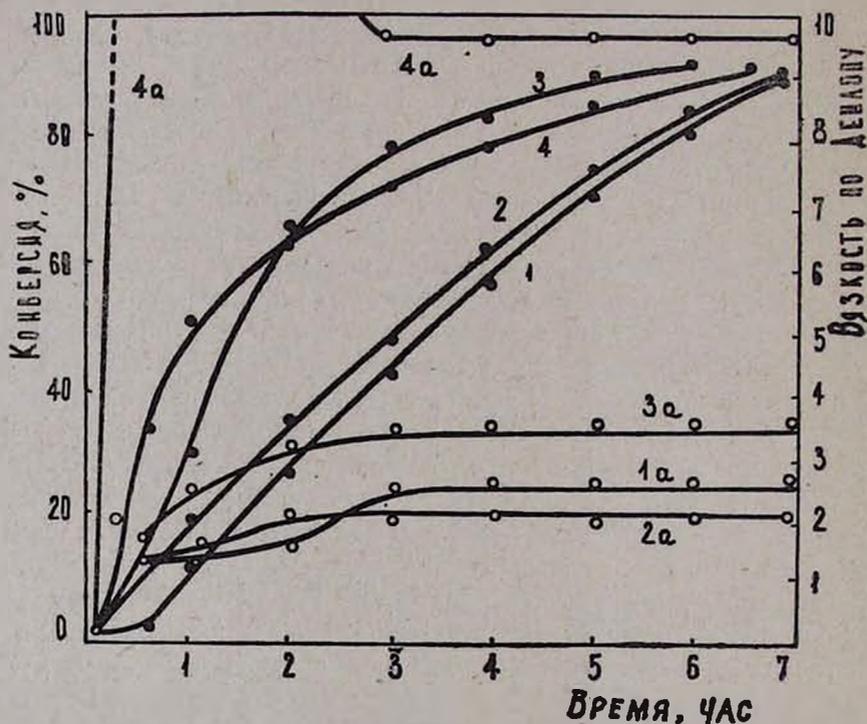


Рис. 2. Влияние температуры и концентрации эмульгатора на кинетику полимеризации хлоропрена и на вязкость системы. Концентрация мономера в эмульсии 60%, инициатор — персульфат калия 0,6% на мономер, NaOH — 0,15% на всю систему. 1 — Дрезинат 1% + алк. сульф. На 1,5%, дипроксид 0,3%, темп. пол. 25°; 2 — дрезинат 1% + алк. сульф. На 1,5%, меркаптан 0,4%, темп. пол. 45°; 3 — дрезинат 1% + алк. сульф. На 1,5%, дипроксид 0,3%, темп. пол. 25°; 4 — дрезинат 3% + алк. сульф. На 1,0%, дипроксид 0,3%, темп. пол. 25°. 1a, 2a, 3a и 4a — кривые изменения вязкости соответствующих систем по ходу полимеризации.

Данные по влиянию C_0 и температуры на выход полихлоропрена и на вязкость системы, приведенные на рис. 2, показывают, что при малой концентрации эмульгатора (2,5%) и низкой температуре (25°) стационарность процесса продолжается, примерно, до 80% конверсии (кр. 1 и 2). При этом вязкость системы до 90—95% конверсии мало изменяется (кр. 1а и 2а). Повышение температуры приводит к росту скорости на стационарном этапе, однако, стационарность завершается, примерно, при 65% конверсии (кр. 3), а вязкость системы растет не так сильно (кр. 3а). Это, очевидно, можно объяснить тем, что повышение температуры больше ускоряет реакции инициирования и роста цепи, чем захват мицелл и, кроме того, частично уменьшает эффект агрегирования ПМ частиц. Увеличение C_0 от 2,5 до 4% приводит к более значительному росту скорости полимеризации на стационарном этапе (кр. 4), но этап завершается еще раньше, примерно, при 50% конверсии. Однако в этом случае вязкость системы растет быстрее и сильнее. В течение стационарного этапа вязкость системы частично уменьшается, но по всему ходу процесса сохраняет достаточно высокое значение (рис. 2, кр. 4а). Это говорит о том, что мицеллы являются не только хорошими переносчиками мономера в ПМ частицы, но и основным компонентом, регулирующим концентрацию связанной воды в эмульсионной системе.

Исходя из вышеприведенного, рассмотрим задачу о возможности агрегации латексных частиц при отклонении их формы от сферической.

Как известно из гидродинамики, капля жидкости при перемещении в среде переходит из сферической формы в эллипсоидальную, что, в свою очередь, приводит к увеличению поверхности капли. Подобный процесс, очевидно, будет иметь место и в эмульсионных системах, если внутренняя вязкость ПМ частицы допускает возможность ее деформации при перемещении. Так как поверхность ПМ частицы имеет определенную покрытость молекулами эмульгатора, то при переходе частицы из сферической формы в эллипсоидальную часть поверхности оголится и появится возможность их агрегации через оголенные участки. Поскольку переход ПМ частиц из сферической формы в эллипсоидальную и обратно есть статический процесс, то для вероятности того, что частица сохранит сферическую или эллипсоидальную форму, соответственно будем иметь:

$$a_c = e^{-t/\tau_c}, \quad a_e = e^{-t/\tau_e}, \quad (1)$$

где τ_c и τ_e — средние времена сохранения (релаксация) частицей сферической и эллипсоидальной формы.

Если максимально возможное число ПМ частиц в одном агрегате есть N , то для вероятности того, что случайное n ПМ частиц образует агрегат, получим:

$$W_n = \frac{L!}{n! (L-n)!} (1-a_c)^n a_e^n \prod_{j=1}^{n-1} a_j, \quad (2)$$

где L — число ПМ частиц в единице объема системы, $\frac{L!}{n!(L-n)!}$ — число всех возможностей получения групп по n частиц из L ; $(1 - \alpha_c)^n \alpha_c^n$ — вероятность того, что n частицы перейдут из сферической формы в эллипсоидальную и сохранят ее, α_j — что к агрегату из $j-1$ частиц присоединится j -ая частица; $\prod_{j=1}^{n-1} \alpha_j = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{n-1}$ — что к одной эллипсоидальной частице присоединится $n-1$ частиц.

Очевидно, что

$$\alpha_j = \frac{N-j}{N}, \quad (3)$$

где N — максимально возможное число частиц в одном агрегате, $N-j$ — число свободных мест в агрегате.

На основании (3) получим

$$\prod_{j=1}^{n-1} \alpha_j = \frac{(N-1)!}{N(N-n)!}. \quad (4)$$

Учитывая, что $L \gg n$, и применяя формулу Стирлинга ($\ln k! = k \ln k - k$), будем иметь:]

$$\frac{L!}{n!(L-n)!} = \frac{L^n}{n!}. \quad (5)$$

Подставляя (4) и (5) в (2) для вероятности образования агрегации из ПМ частиц, находим:

$$W_n = \frac{[L(1 - \alpha_c) \alpha_c]^n}{N^n} \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (6)$$

Среднее число латексных частиц в одном агрегате опишется выражением

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n W_n}{\sum_{n=1}^N W_n}. \quad (7)$$

Пользуясь методами комбинаторной математики, получим:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N W_n &= \frac{1}{N^n} \{ [1 + L\alpha_c(1 - \alpha_c)]^N - 1 \} \\ \sum_{n=1}^N n W_n &= \frac{L}{N} \alpha_c(1 - \alpha_c) [1 + L\alpha_c(1 - \alpha_c)]^{N-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), находим:

$$\bar{n} = NL\alpha_s (1 - \alpha_c) \frac{[1 + L\alpha_s (1 - \alpha_c)]^{N-1}}{[1 + L\alpha_s (1 - \alpha_c)]^N - 1} \quad (9)$$

Очевидно, что максимальное число ПМ частиц в одном агрегате N пропорционально как $\alpha_s (1 - \alpha_c)$, так и некоторой величине, являющейся функцией l и T , где l — число молекул эмульгатора на одной ПМ частице; T — температура системы:

$$N = a(l, T) \alpha_s (1 - \alpha_c) \quad (10)$$

Подставляя значения α_s и $1 - \alpha_c$ из (1) в (9) и (10), получим:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= La(l, T) e^{-2t/\tau_s} (1 - e^{-t/\tau_c})^2 \times \\ &\times \frac{[1 + Le^{-t/\tau_s} (1 - e^{-t/\tau_c})]^{a(l, T) e^{-t/\tau_s} (1 - e^{-t/\tau_c}) - 1}}{[1 + Le^{-t/\tau_c} (1 - e^{-t/\tau_c})]^{a(l, T) e^{-t/\tau_c} (1 - e^{-t/\tau_c})} - 1} \quad (11) \end{aligned}$$

Отношение t/τ_s , очевидно, является величиной обратно пропорциональной внутренней вязкости ПМ частицы:

$$t/\tau_s = (1/\eta_b)^k, \quad (12)$$

где k — константа, t/τ_c определяется как внутренней вязкостью ПМ частицы, так и температурой среды:

$$t/\tau_c = b(T) (1/\eta_b)^m, \quad (13)$$

где величина $b(T)$ описывает зависимость t/τ_c от температуры среды, т. е. от скорости движения ПМ частицы.

Если образующийся полимер растворим в мономере и внутренняя вязкость мало зависит от температуры, то в первом приближении η_b описывается отношением концентрации полимера к мономеру:

$$\eta_b = K \left(\frac{\Pi}{M} \right)^\varphi, \quad (14)$$

где K и φ — константы.

Подставляя (12), (13) и (14) в (11), для \bar{n} получим:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= La(l, T) e^{-2k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} [1 - e^{-k_2 b(T)(M/\Pi)^{\varphi_2}}]^2 \times \\ &\times \frac{[1 + Le^{-k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} (1 - e^{-b(T)k_2(M/\Pi)^{\varphi_2}})]^{A-1}}{[1 + Le^{-k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} (1 - e^{-b(T)k_2(M/\Pi)^{\varphi_2}})]^A - 1} \quad (15) \end{aligned}$$

где $A = a(l, T) \cdot e^{-k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} (1 - e^{-k_2 b(T)(M/\Pi)^{\varphi_2}})$

Так как количество связанной воды зависит от средней степени агрегации, то вязкость эмульсионной системы может быть выражена следующим образом:

$$\eta = \beta (\bar{n})^\gamma, \quad (16)$$

где β и γ — величины, не зависящие от \bar{n} .

Из уравнений (15) и (16) видно, что зависимость вязкости эмульсии (η) от M/Π проходит через максимум, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 3.

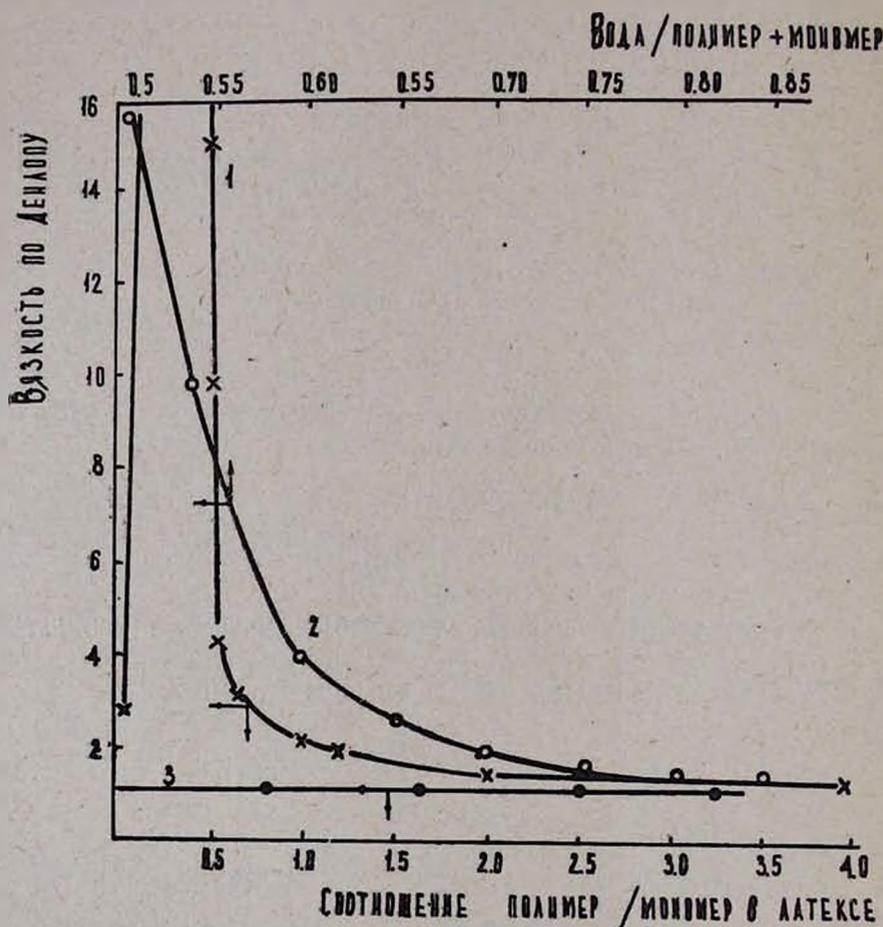


Рис. 3. Зависимость вязкости системы от соотношения M/Π в ПМ частице и соотношения вода/(пол. + моно.) в латексе. 1, 2 и 3 — начальная концентрация полимера в латексе 40%, а начальная концентрация полимер + мономер в системе 60%. 3 — латексные частицы практически не набухают.

ԲԱՐՉՐԿՈՆՑԵՆՏՐԻԿ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍԻ ՍԻՆԹԵԶԻ
ՕՐԻՆԱԶՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ

Մինչ այսօր բարձր կոնցենտրիկ պոլիքլորապրենային լատեքսների սինթեզը չի իրականացվում անմիջականորեն պոլիմերի ստացմանը զուգընթաց, քանի որ պոլիմերման սկզբում (մոտ 10—20% ելքեր), համակարգի մածուցիկությունը խիստ աճում է, որը հանգեցնում է տեխնոլոգիական ուժեղ խախտման և պրոցեսը դառնում է անկառավարելի:

Ցույց է տրված, որ նշված երևույթի հիմնական պատճառը լատեքսային մասնիկների դեֆորմացիայի հետևանքով նրանց միջև ագրեգատների առաջանալն է, որը հանգեցնում է ջրի կապված քանակի ավելանալուն, հետևաբար և համակարգի մածուցիկության մեծանալուն: Ստացված է ագրեգատների մեծության անմիջական կապ՝ լատեքսում պոլիմերի և մոնոմերի հարաբերությունից:

ON SOME PECULIARITIES OF SYNTHESIS OF CONCENTRATED
POLYCHLOROPREN LATEX

A. A. SHAHINIAN, L. G. MELKONIAN and M. A. ARZUMANIAN

It has been shown, that a sharp viscosity increase of emulsion systems of chloroprene during polymerisation in due to the aggregation of latex particals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968); Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагшян, там же, 22, 873 (1969).
2. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.213+553.67

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ
 $M_2O-CdO-SiO_2$ ($M-Li, Na, K$)

К. А. КОСТАНЫН, Г. Т. ШАХМУРАДЯН и С. Г. ДЖАВУКЦЯН

Поступило 13 II 1973

Исследованы области стеклообразования в системах $Li_2O-CdO-SiO_2$, $Na_2O-CdO-SiO_2$, $K_2O-CdO-SiO_2$.

В литевой системе стеклообразные составы занимают сравнительно небольшую область по сравнению с натриевыми и калиевыми.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Стекла, содержащие окись кадмия, по ряду причин не нашли практического применения, чем объясняется наличие небольшого числа работ по исследованию в этой области.

Имеющиеся в литературе данные показывают, что по своему влиянию на многие свойства стекол окись кадмия занимает промежуточное положение между окислами цинка и свинца [1]. Поэтому систематическое исследование влияния окиси кадмия на физико-химические свойства стекол может иметь не только научное, но и практическое значение.

Настоящая работа посвящена исследованию областей стеклообразования в системах $Li_2O-CdO-SiO_2$, $Na_2O-CdO-SiO_2$ и $K_2O-CdO-SiO_2$. Данные по стеклообразованию в этих системах в литературе отсутствуют.

Область стеклообразования в системе $Li_2O-CdO-B_2O_3$ определена Мазелевым [2]. В системах $CdO-Bi_2O_3-V_2O_5$, $CdO-Bi_2O_3-SiO_2$ и $CdO-Bi_2O_3-GeO_2$ отмечены обширные области стеклообразования [3], что позволило авторам сделать вывод о вхождении атомов кадмия и висмута в структурную сетку стекла в качестве стеклообразователя.

Варка подлежащих исследованию стекол производилась в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундовых тиглях емкостью 10 мл. Шихта составлялась из расчета на 10 г стекломассы. Применялись карбонаты щелочных металлов и кадмия марок «х. ч.» и «ч. д. а.» и предварительно промытый водой и соляной кислотой кварцевый песок Новоселовского месторождения.

Результаты химического анализа некоторых из сваренных стекол приведены в табл. 1. Они показывают удовлетворительное соответствие составов сваренных стекол с синтезированными. На рисунке представлены области стеклообразования соответственно в литевых, натриевых

и калиевых системах. Границы стеклообразования в системах M_2O-SiO_2 и $CdO-SiO_2$ приведены на основе литературных данных [1].

Таблица 1

Химический состав некоторых стекол по синтезу и анализу

Na_2O , вес. %		K_2O , вес. %		SiO_2 , вес. %	
по синтезу	по анализу	по синтезу	по анализу	по синтезу	по анализу
14,58	14,45	—	—	75,35	76,05
13,82	13,59	—	—	67,05	67,92
13,17	14,50	—	—	59,55	59,38
—	—	19,62	17,80	62,56	62,74
—	—	18,73	18,66	55,74	55,24
—	—	17,92	18,35	49,50	48,82

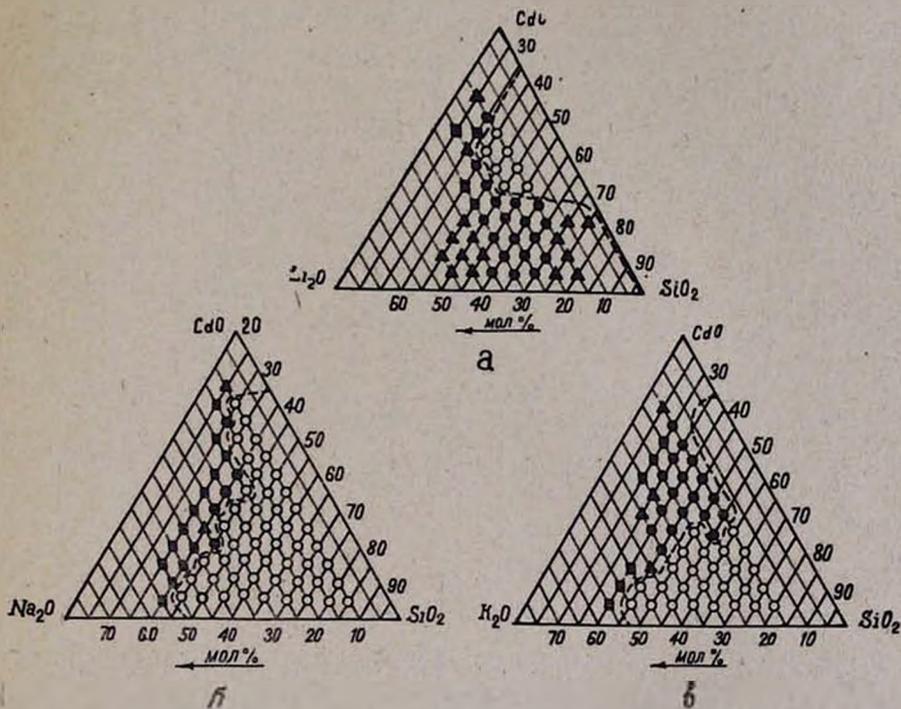


Рис. а — Область стеклообразования в системе $Li_2O-CdO-SiO_2$; б — область стеклообразования в системе $Na_2O-CdO-SiO_2$; в — область стеклообразования в системе $K_2O-CdO-SiO_2$. \circ — чистое стекло, \bullet — стекло + кристалл, \blacktriangle — закристаллизованное стекло, \square — спек.

Области стеклообразования в исследованных системах ограничены следующими пределами (мол. %): $Li_2O-CdO-SiO_2$, Li_2O — 15—20, CdO — 30—45 и SiO_2 — 40—55; $Na_2O-CdO-SiO_2$, Na_2O — 0—50, CdO — 0—65 и SiO_2 — 35—100; $K_2O-CdO-SiO_2$, K_2O — 0—50, CdO — 0—25 и SiO_2 — 35—100.

В литиевой системе стеклообразные составы занимают сравнительно небольшую область по сравнению с натриевыми и калиевыми, в которых имеется довольно обширная область стеклообразования. Существенная разница между ними заключается еще и в том, что в натриевой и калиевой системах область стеклообразования как бы начинается от SiO_2 , в то время как в литиевой богатые кремнеземом стекла не образуются. Более того, введение CdO в литий-силикатные стекла (до 5 мол. %) приводит к их кристаллизации.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ по кристаллизации несколько отличается от соответствующей натриевой системы. В ней имеется большая область, в которой расплав застывает в виде двух фаз: стеклообразной (верхний слой) и кристаллического осадка. Такое явление наблюдается в составах, содержащих больше 25 мол. % CdO . Рентгеноструктурным анализом установлено, что эти осадки состоят в основном из окиси кадмия и незначительного количества метасиликата кадмия CdSiO_3 . Участки образования застывшего расплава в виде двух фаз (верхнее—стекло, нижнее—кристалл) имеются и в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, однако в значительно узкой области составов, причем осадки состоят из ортосиликата кадмия (Cd_2SiO_4), окиси и метасиликата кадмия.

Сравнение областей стеклообразования в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ [4], $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ [5] показывает, что во всех случаях по величине области стеклообразования кадмиевые системы занимают промежуточное положение между системами $\text{M}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, что хорошо иллюстрируется данными табл. 2 (поверхность стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ условно принята за единицу).

Таблица 2

Система	ZnO	CdO	PbO
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,0	1,5	2,0
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,4	2,5	2,8
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,5	2,3	2,9

Данные, приведенные в табл. 2, показывают как качественный характер, так и связь между областью стеклообразования и величиной $J = 2z/r^3$ (J — ион-кислородное притяжение, z — число элементарных положительных зарядов, r — сумма ионных радиусов катиона и кислорода), отмеченную и для области стеклообразования в германатных системах [6].

Сравнение кристаллохимических данных ионов цинка, кадмия и свинца показывает, что по величине ионного радиуса и координационного числа ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,83$, $R_{\text{Cd}^{2+}} = 0,9$ и $R_{\text{Pb}^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$ [1] и соответственно координационные числа 4—6,6 и 8—12) кадмий является типичным модификатором.

Следует иметь ввиду и то, что ион двухвалентного свинца образует сильно деформированные тетраэдры, сочетание которых с кремниевыми является причиной образования довольно широкой области стеклообразования, богатой окисью свинца [7].

Таким образом, в ряду $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Pb^{2+}$, исходя из ионных радиусов и координационных чисел, вероятность образования четвертой координации идет на нет; однако характер химической связи и увеличение поляризуемости катиона является причиной возникновения у иона свинца четверной координации. Образование же четверной координации у иона кадмия, исходя из приведенных данных, является также вероятным, хотя по своему характеру тетраэдры CdO_4 должны сильно отличаться от тетраэдров PbO_4 и ZnO_4 . Не исключено также и образование сильно деформированного октаэдра CdO_6 , который может частично встраиваться в кремне-кислородный каркас как его составная часть. Все это зависит также и от действия щелочного иона; в одном случае он способствует такому встраиванию (например, ион натрия), в другом, препятствует (ион лития), а в случае иона калия окись кадмия, достигая некоторого насыщения, выделяется как отдельная фаза. Таким образом, щелочной ион в данном случае оказывает решающее влияние на область стеклообразования. Между тем, если исходить из правила Винтера-Клайна [8], согласно которому стеклообразование возможно при $P/A > 2$ (где P —сумма p -электронов, а A —сумма атомов), щелочные ионы никакого влияния на стеклообразование не должны иметь, т. к. сумма p -электронов у них равна нулю.

Обычно, в трехкомпонентных системах M_2O-MO —стеклообразователь область стеклообразования увеличивается от лития к калию [6]. В данном случае область стеклообразования в натриевой системе, как это видно из рис. 6, в и данных табл. 2, больше области стеклообразования калиевой системы, являющейся результатом вышеотмеченного выделения кристаллической фазы CdO в калиевой системе.

Все вышеизложенное говорит о сложности процесса стеклообразования, обуславливающимся многими факторами, и, по-видимому, для его характеристики нельзя исходить из одного фактора.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՅՈՒՄԸ $M_2O-CdO-SiO_2$ ($M=Li, Na, K$) ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Չ. Տ. ՇԱՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ս. Գ. ԶԱՎՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $Li_2O-CdO-SiO_2$, $Na_2O-CdO-SiO_2$ և $K_2O-CdO-SiO_2$ համակարգերում ապակեզուլացման տիրույթները:

GLASS FORMATION IN $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$
AND $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ SYSTEMS

K. A. KOSTANIAN, H. T. SHAKHMOURADIAN and S. G. JAVOUKTSIAN

Formation of glass in $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аппен, Химия стекла, Изд. Химия, Л., 1970.
2. Л. Я. Мазелев, Сб. научн. тр. БПИ, Минск, 1968, стр. 58.
3. В. V. J. Rao, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 555 (1962).
4. В. В. Варгин, В. Э. Мишель, С. Г. Джавукян, Уч. зап. Ер. ГУ, 1969, стр. 105.
5. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. И. Курцева, Диаграммы состояния силикатных систем, Спр., Изд. Наука, Л., 1965.
6. А. Д. Акопян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 23, 990 (1970).
7. N. I. Kralde, W. A. Weje, Glass Industry, 23 (9-12), 42 (1953).
8. А. Винтер-Клайн, Стеклообразн. сост., Тр. IV. Всес. совещ., Изд. АН СССР, М.—Л., 1965.

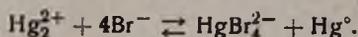
К ОСОБЕННОСТЯМ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ
 МЕРКУРОСОЛЬ—БРОМИД—ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ
 МЕТИЛОВЫЙ ЗЕЛЕНЫЙ—ЭКСТРАГЕНТ

В. М. ТАРАЯН и Ф. В. МИРЗОЯН

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

Поступило 27 II 1973

Показана возможность экстракции меркуро-иона после разложения его согласно реакции



Образующийся броммеркуриат-анион извлекается бензолом в виде ионного ассоциата катионом основного красителя метилового зеленого (МЗ). Процесс экстракции исследован в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации МЗ и аниона-лиганда (бромиды). Установлено явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении образующегося ионного ассоциата в органическую фазу. Состав экстрагирующегося соединения можно схематично выразить формулой $\text{MЗHgBr}_3 \cdot \text{MЗBr}$.

Рис. 5, библиографические ссылки 6.

Ранее, при изучении экстракции хлор- и броммеркуриата метилового зеленого (МЗ) было установлено, что при определенной кислотности водной фазы меркури-анион и катион МЗ переходят в органическую фазу в соотношении 1:2. В этой связи возникло не подтвержденное экспериментом предположение о возможности соэкстракции простой соли красителя вместе с образующимся ионным ассоциатом [1—3].

Далее исследовались системы меркуро соль—хлорид—основной краситель МЗ—экстрагент и меркуро соль—бромид—основной краситель МЗ—экстрагент [4,5]. Механизм экстракции в этих системах связан с общеизвестным равновесием



которое легко сдвигается вправо в присутствии некоторых анионных лигандов, вследствие образования устойчивых анионных комплексов ртути (II). Последние, образуя с катионом МЗ ионные ассоциаты, переходят в фазу органического растворителя и тем самым способствуют практически количественному сдвигу равновесия (1) вправо.

В качестве критерия полноты перехода меркуро-иона в реакционно-способный по отношению к катиону МЗ меркури-анион служила величина оптической плотности соответствующих экстрактов. В качестве факторов, способных влиять на механизм экстракции, изучали кислотность

водной фазы, а также концентрацию реагента-красителя и аниона-лиганда. Детальное исследование механизма экстракции ртути-иона основным красителем МЗ вновь подтвердило возможность соэкстракции красителя вместе с основным ионным ассоциатом [4,5].

Для установления общих закономерностей и, в частности, зависимости наблюдаемого явления соэкстракции от природы анионного лиганда, была исследована и система: ртутосоле—бромид-ион—основной краситель МЗ—экстрагент. С этой целью были сняты кривые $A-pH$, $A-[MЗ]$ и $A-[Br^-]$, где A —оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата бромртутиата МЗ, образующегося при взаимодействии ртути-иона с бромидом и МЗ.

Экспериментальная часть

Запасной 0,1 н раствор ртутонитрата готовили растворением навески в 0,1 М растворе азотной кислоты. Концентрацию этого раствора устанавливали иодометрически [6]. Раствор МЗ получали растворением навески преарата марки Reanal (Colour Index № 42590) в соответствующем объеме дистиллированной воды. Ввиду некоторой неустойчивости растворов этого красителя во времени, использовали свежеприготовленные его растворы.

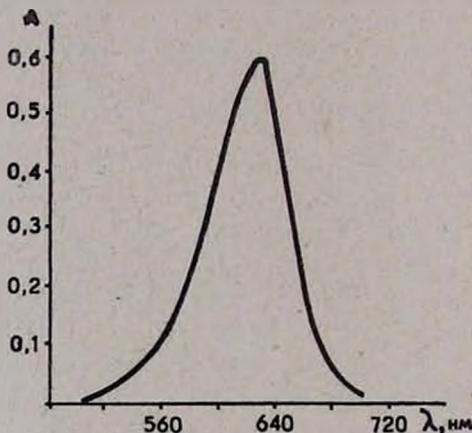


Рис. 1. Кривая светопоглощения бензольных экстрактов ионного ассоциата бромртутиата МЗ.

Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, а кислотность равновесной водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. Экстрагентом служил бензол. Экстракционное равновесие устанавливалось за 2—3 мин. Оптическая плотность экстрактов стабилизировалась через 20 мин., оставаясь постоянной в течение 5 час.

Влияние кислотности на оптическую плотность экстрактов бромртутиата МЗ. Анализ спектров поглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата—бромртутиата МЗ показал, что реакционнособ-

ной является однопротонированная форма катиона красителя с максимумом в области спектра 645 нм (рис. 1). Кривые светопоглощения указанных экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы приведены на рис. 2. Опыты проводили с тремя различными концентрациями реагента—МЗ. Для полученных кривых характерны две «ступени» насыщения с соответствующими значениями оптических плотностей: 0,30—0,33 и 0,6—0,62 (кр. 1 и 2).

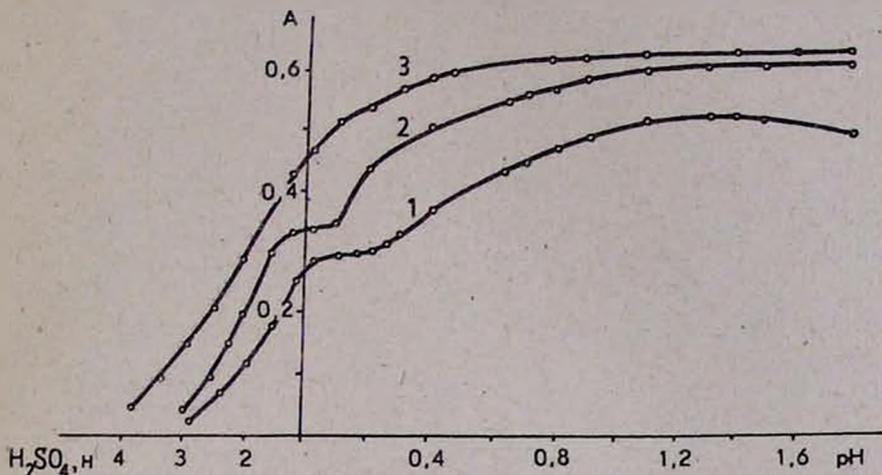


Рис. 2. Зависимость A беззольных экстрактов трехкомпонентного соединения ртути от кислотности водной фазы. $[Hg_2^{2+}] = 20 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$; $[KBr] = 0,1 \text{ М}$; $b = 1 \text{ см}$; $[MЗ]$: 1 — $3 \cdot 10^{-5}$; 2 — $6 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

На основании полученных данных был сделан вывод, что, по-видимому, в органическую фазу извлекаются ионные ассоциаты с различным отношением основных компонентов. Вторая «ступень» кр. 1 характеризуется заметно меньшим значением оптической плотности (0,47). Последнее следует объяснить недостаточной концентрацией МЗ.

б) *Влияние концентрации МЗ.* Опыты проводили при двух различных кислотностях водной фазы рН 1,0 и 1 н H_2SO_4 . Результаты трех параллельных опытов в графическом варианте представлены на рис. 3. Максимальное извлечение бромртутиата МЗ имеет место при $\geq 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ концентрации МЗ (рН 1,0), обеспечивая при этом значение оптической плотности 0,62. При 1 н концентрации H_2SO_4 значение оптической плотности 0,62 достигается при использовании более высокой концентрации МЗ, а именно $\geq 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (на графике эта часть кр. 1 не приведена). Кривая характеризуется двумя «ступенями» насыщения со значениями 0,31 и 0,62. Дополнительными опытами было показано, что при рН 1,0 и уменьшении избыточной концентрации бромид-иона зависимость $A - [MЗ]$ также выражается двуступенчатой кривой насыщения (рис. 3, кр. 3).

Аналогичную зависимость выражают результаты изучения экстракций исследуемого трехкомпонентного соединения при постоянно возрастающей концентрации бромид-иона (рис. 4).

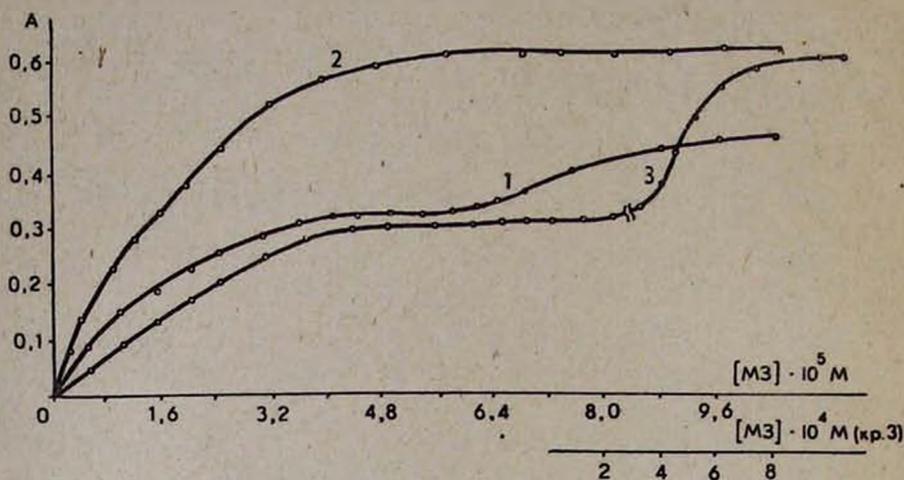


Рис. 3. Влияние концентрации МЗ на экстракцию ртути. $[Hg_2^{2+}] = 20$ $\mu\text{кг}/10$ мл ; 1, 2 — $[KBr] = 0,1$ M ; 1 — 1 н H_2SO_4 ; 2 — pH 1,0; 3 — $[KBr] = 5 \cdot 10^{-4}$ M ; pH 1,0.

Далее контролировали полноту извлечения ртути (II) на первой «ступени» насыщения методом повторной экстракции, заметно повышая концентрацию бромид-иона и реагента—красителя в водной фазе. Оптическая плотность второго экстракта (0,6) свидетельствовала о практически полном извлечении ртути однократной экстракцией.

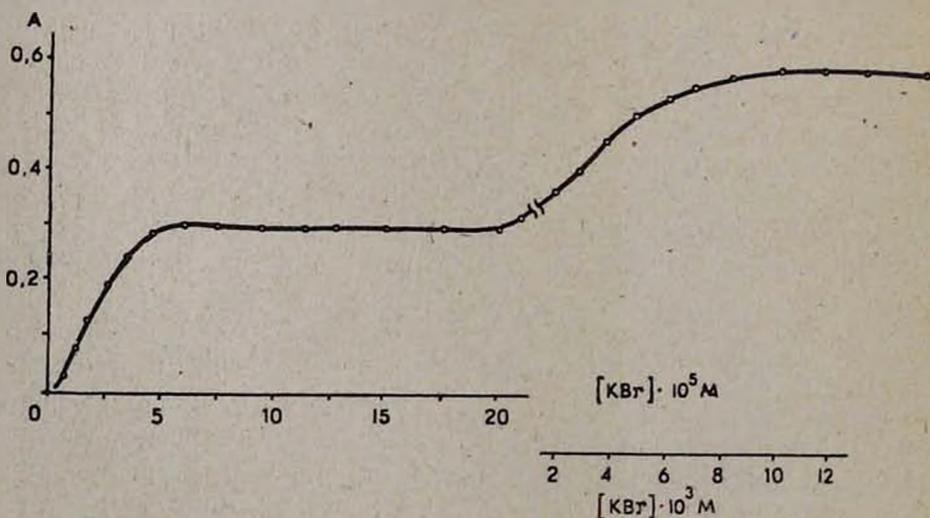


Рис. 4. Зависимость А бензольных экстрактов от концентрации бромид-иона. $[Hg_2^{2+}] = 20$ $\mu\text{кг}/10$ мл ; $[MZ] = 8 \cdot 10^{-5}$ M ; pH 1,0.

Таким образом, образование экстрагирующихся соединений различного состава имеет место как при изменении кислотности, так и при различной концентрации реагентов—красителя и бромид-иона. Определение состава соединения, извлекаемого в области первой «ступени» насыщения методом сдвига равновесия (рис. 5), показало, что соотношение компонентов в броммеркуриат-анионе $\text{Hg}^{2+} : \text{Br}^- = 1 : 3$ (пр. 1) и броммеркуриат-аниона к катиону МЗ = 1 : 1 (пр. 2). Прямая 3 на том же

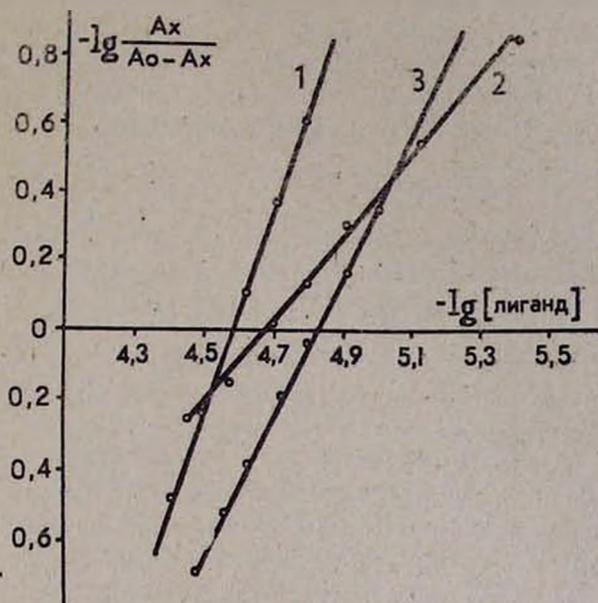


Рис. 5. Графические данные определения мольных отношений компонентов в экстрагируемом соединении: $n = \text{tg } \alpha$: 1 — $\text{Br}^- : \text{Hg}^{2+} = 3 : 1$; 2 — $\text{МЗ} : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$; рН 1,0 $[\text{KBr}] = 5 \cdot 10^{-4}$ М; 3 — $\text{МЗ} : \text{Hg}^{2+} = 2 : 1$; рН 1,0 $[\text{KBr}] = 0,1$ М.

рисунке получена при высокой концентрации красителя (вторая «ступень» с $A = 0,62$). Наклон этой прямой ($\text{tg } \alpha = 2$) говорит о том, что в этих условиях соотношение броммеркуриат-аниона к катиону МЗ становится равным 1 : 2. Изменение состава экстрагируемого соединения следует объяснить сокращением простой соли красителя и его состав выразить формулой $\text{МЗHgBr}_2 \cdot \text{МЗBr}$. Последнее подтверждено и экспериментом несколько другого принципа. Экстракт, полученный в условиях первой «ступени» ($A = 0,30$), отделяли от водной фазы и встряхивали с заново приготовленной водной фазой, содержащей краситель, бромид и серную кислоту в концентрациях, соответствующих второй «ступени» рассматриваемых кривых и не содержащей ртути. Оптическая плотность полученного при этом второго экстракта, вследствие распределения соединения ртути между двумя фазами, должна была бы уменьшиться или же остаться неизменной. Однако результаты измерения показали, что оптическая плотность заметно возрастает, достигая значений 0,50—

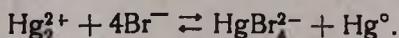
0,55. Это обстоятельство не может быть объяснено иначе, как однозначным доказательством изменения состава экстрагируемого соединения.

Сопоставляя полученные в настоящей работе результаты с ранее полученными [4,5], можно придти к заключению, что возможность соэкстракции простой соли красителя в системе меркуросоль—галогенид—основной краситель МЗ—экстрагент не зависит от природы анионного лиганда-галогенида и, очевидно, определяется главным образом природой основного красителя.

ՄԵՐԿՈՒՐՈԱՂ-ԲՐՈՄԻԴ-ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ—
— ԷՔՍՏՐԱԳԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ և Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ

Ցույց է տրված մերկուրո-իոնի էքստրակցիայի հնարավորությունը, նախապես այն քայքայելով համաձայն հետևյալ ռեակցիայի՝



Առաջացող բրոմմերկուրիատ-անիոնը մեթիլային կանաչ հիմնային ներկանյութի կատիոնի հետ առաջացրած իոնական ասոցիատի ձևով կորզվում է բենզոլով: Էքստրակցիոն պրոցեսն ուսումնասիրվել է կախված ջրային ֆազի թթվությունից, անիոնային լիգանդի (բրոմիդ) և մեթիլային կանաչի (ՄԿ) կոնցենտրացիայից: Առաջացող իոնական ասոցիատը օրգանական ֆազի մեջ կորզելու ընթացքում հաստատվել է ներկանյութի հասարակ աղի համատեղ էքստրակցվելու երևույթը: Էքստրակցվող միացությունն բաղադրությունը սխեմատիկորեն կարելի է արտահայտել ՄԿ HgBr₃ · ՄԿ Br ֆորմուլայով:

PECULIARITIES OF THE EXTRACTION IN THE SYSTEM:
MERCURO SALT—BROMIDE—BASIC DYE METHYL
GREEN—EXTRACTION SOLVENT

V. M. TARAYAN and F. V. MIRZOYAN

The possibility of extraction of mercurio ion decomposed according to the reaction $\text{Hg}_2^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_4^{2-} + \text{Hg}^0$ has been studied. The extraction of the resulting brommercuriate anion is performed by benzen as an ionic associate with the cation of the basic dye methyl green (MG). The extraction was carried out as a function of the acidity of the aqueous layer concentration of MG and bromide ion. The composition of extracted compound may be expressed as $\text{MG HgBr}_3 \cdot \text{MG Br}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН Арм. ССР, 51, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 25, 303 (1972)..
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Научн. тр. ԷՄՄ, № 1, стр. 65 (1973).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР. 56, 239 (1973).
6. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия Изд. ЕГУ Ереван, 1958.

УДК 543.544+669.85/86

ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БУМАГЕ

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЗОЛОТА (III), СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV) В ТРИЛОНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Р. Т. ЕГИКЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1973

Исследовано поведение ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV) методом хроматографии на бумаге в подкисленных и аммиачных растворах трилона Б. Изучено влияние кислотности и концентрации раствора трилона Б на разделение упомянутых ионов, предложено несколько вариантов их разделения.

Табл. 3, библи. ссылки 10.

Изучению разделения ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV) методом хроматографии на бумаге посвящен ряд работ [1—3]. В качестве подвижных фаз, в основном, использованы растворы спиртов и кетонов в присутствии кислот и солей, а также растворы, содержащие трибутилфосфат [4] и тиомочевину [5—6]. В работах [7—9] в качестве подвижных фаз применены растворы *n*-бутанола, насыщенные водным раствором трилона Б.

В настоящей работе приведены результаты исследования поведения ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV) методом хроматографии на бумаге с использованием в качестве подвижных фаз растворов кислот и аммиака, содержащих трилон Б для разработки методов их разделения.

Экспериментальная часть

Реагенты и материалы. Использовалась бумага для хроматографии марки «С» Ленинградской фабрики им. Володарского и стандартные растворы золота (III), селена (IV) и теллура (IV), приготовленные растворением этих элементов в конц. HCl с добавлением конц. HNO₃, которую после растворения удаляли.

Методика исследования хроматографии на бумаге описана в [10].

Результаты и их обсуждение

При применении в качестве подвижной фазы 0,05 М водного раствора трилона Б ионы перемещаются по-разному: значение R_f для ионов золота (III) составляет 0,04—0,64; теллура (IV)—0,34—0,62 и селена

(IV)—0,90. Из-за хорошей сорбции на бумаге зоны ионов золота и теллура имеют вытянутую форму. Больше всех перемещается селен, разделяющийся при этом от золота и теллура.

Зависимость R_f для рассматриваемых ионов от концентрации аммиака в подвижной фазе при развитии хроматограмм на бумаге, пропитанной и не пропитанной раствором 0,05 М трилона Б, представлена в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов золота(III), селена(IV) и теллура(IV) от состава подвижной фазы

Подвижная фаза		R_f ионов			Примечание
гидроокись аммония (25%), мл	вода, мл	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	
100	—	0	0,93	0,90	В подвижной фазе отсутствует раствор трилона Б
90	10	0	0,96	0,92	
75	25	0	0,90	0,84	
50	50	0	0,93	0,86	
25	75	0	0,96	0,91	
10	90	0—0,12	0,86	0,91	
100	—	0—0,18	0,84	0,80	Хроматографическая бумага пропитана 0,05 М раствором трилона Б
90	10	0—0,12	0,82	0,81	
75	25	0	0,82	0,78	
50	50	0	0,78	0,66	
25	75	0	0,76	0,70	
10	90	0	0,75	0,72	
100	—	0—0,09	0,90	0,86	Подвижная фаза содержит 0,05 М раствор трилона Б
90	10	0	0,90	0,85	
75	25	0	0,90	0,84	
50	50	0	0,89	0,87	
25	75	0	0,82	0,86	
10	90	0	0,92	0,85	

При отсутствии раствора трилона Б в подвижной фазе и в бумаге ионы золота остаются на старте, селен и теллур перемещаются с одинаковой скоростью. Такая же закономерность наблюдается при применении в качестве подвижной фазы раствора аммиака различной концентрации, содержащей 0,05 М трилона Б. На бумаге, пропитанной 0,05 М раствором трилона Б, при высоких концентрациях растворов аммиака в подвижной фазе ионы золота несколько перемещаются, селен и теллур имеют одинаковый R_f (R_f теллура несколько ниже), это объясняется заполнением пор и каналов хроматографической бумаги трилоном Б, затрудняющим диффузию ионов селена и теллура. Такая же закономерность наблюдается лишь для ионов теллура, когда трилон Б содержится в подвижной фазе.

Зависимость R_f для исследуемых ионов от концентрации растворов соляной, бромистоводородной, серной и фосфорной кислот при развитии хроматограмм на бумаге, пропитанной и не пропитанной раствором 0,05 М трилона Б, представлена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость R_f ионов золота(III), селена(IV) и теллура(IV) от концентрации минеральных кислот

Подвижная фаза		R_f ионов					
кислота	концентрация, моль/л	бумага не пропитана раствором трилона Б			бумага пропитана раствором трилона Б		
		Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
Соляная	0,10	0,64	0,88	0,88	0,64	0,90	0,84
	0,05	0,66	0,90	0,82	0	0,90	0,76
	0,01	0—0,40	0,92	0—0,50	0	0,90	0,76
Бромистоводородная	0,10	0	0,92	0,88	0	0,90	0,86
	0,05	0	0,94	0,86	0	0,90	0,79
	0,01	0—0,07	0,94	0,82	0	0,90	0,70
Серная	0,10	0—0,56	0,88	0,88	0—0,13	0,90	0,86
	0,05	0—0,36	0,92	0,88	0	0,90	0,80
	0,01	0—0,36	0,92	0,82	0	0,91	0,74
Фосфорная	0,10	0—0,52	0,90	0,90	0—0,34	0,92	0,80
	0,05	0—0,64	0,93	0,90	0—0,20	0,78	0,78
	0,01	0—0,50	0,90	0,90	0	0,70	0,76

При применении в качестве подвижной фазы раствора соляной кислоты 0,1, 0,05 и 0,01 М концентрации ионы селена хорошо перемещаются, а подвижность ионов теллура с повышением концентрации кислоты увеличивается. Меньше всех перемещаются ионы золота, особенно когда бумага предварительно пропитывается 0,05 М раствором трилона Б. Пропитывание хроматографической бумаги особенно резко влияет на подвижность ионов золота, т. к. последние при концентрации раствора соляной кислоты 0,01—0,05 М остаются на старте неподвижными. Поведение ионов в растворе бромистоводородной кислоты при пропитывании раствором трилона Б или без него не отличается от поведения предыдущего варианта.

В растворах серной и фосфорной кислот разница в значениях наблюдается только для ионов золота. На бумаге, предварительно пропитанной раствором трилона Б, при применении в качестве подвижной фазы серной и фосфорной кислот подвижность ионов золота уменьшается симбатно с уменьшением концентрации кислот.

Зависимость R_f рассматриваемых ионов от рН ацетатных и боратных буферных растворов при развитии хроматограмм на бумаге, пропитанной и не пропитанной 0,05 М раствором трилона Б, представлена в табл. 3. Как видим, независимо от рН и природы буферного раствора, R_f для ионов селена остается неизменным. При применении в качестве подвижной фазы ацетатных буферных растворов, бумаги, предварительно пропитанной 0,05 М раствором трилона Б, подвижность ионов теллура увеличивается с увеличением рН ацетатного буфера и последо-

вательно уменьшается в боратных буферных растворах. Присутствие раствора трилона Б в бумаге уменьшает подвижность ионов золота, что особенно заметно при применении боратных (рН 8—11) буферных растворов. Это объясняется гидролизом и постепенным восстановлением на бумаге ионов золота (III) до элементарного в данных условиях.

Таблица 3

Зависимость R_f ионов золота(III), селена(IV), теллура(IV) от рН буферных растворов

Подвижная фаза		R_f ионов					
буферные растворы		не содержит трилона Б			содержит трилон Б		
название	рН	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
Ацетатные	2,0	0—0,55	0,90	0—0,60	0—0,13	0,92	0—0,66
	3,0	0—0,42	0,90	0—0,53	0—0,59	0,90	0—0,64
	4,0	0—0,23	0,89	0—0,18	0—0,62	0,90	0—0,64
	4,5	0—0,20	0,90	0—0,18	0—0,60	0,86	0—0,68
	5,0	0—0,26	0,90	0—0,18	0—0,60	0,86	0—0,68
	5,5	0—0,44	0,90	0—0,21	0—0,42	0,84	0—0,66
	6,0	0—0,60	0,90	0—0,40	0—0,28	0,88	0—0,77
Боратные	8,0	0—0,54	0,88	0—0,60	0—0,26	0,90	0—0,26
	8,5	0—0,45	0,88	0—0,78	0—0,23	0,92	0—0,23
	9,0	0—0,38	0,88	0,62—0,82	0—0,20	0,90	0—0,20
	9,5	0—0,32	0,86	0,78	0	0,91	0—0,16
	10,0	0—0,24	0,86	0,82	0	0,94	0—0,12
	10,5	0	0,86	0,80	0	0,94	0—0,08
	11,0	0	0,84	0,80	0	0,93	0—0,10

Таким образом, наилучшее разделение ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) можно осуществить при применении в качестве подвижной фазы 0,01 М растворов соляной, бромистоводородной и серной кислот и хроматографической бумаги, пропитанной 0,05 М раствором трилона Б. В этих условиях зоны ионов золота, селена и теллура не налагаются и при их совместном присутствии разделяются количественно.

ՀԱԶՎԱԿՅՈՒՏ ՏԱՐԲԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱԳՐԱՑԻԱ ԹՂԹԻ ՎՐԱ ՈՍԿՈՒ(III), ՍԵԼԵՆԻ(IV) ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ(IV) ԶԱՏՈՒՄԸ ԵՎ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆՑՈՒՄԸ ՏՐԻԼՈՆ Բ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼՈՒՄԻՆՅՈՒՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Տ. ԵՂԻԿՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Քրոմատագրաֆիական եղանակով թղթի վրա հետազոտված է ոսկու (III), սելենի (IV) և տելուրի (IV) վարքը տրիլոն Բ պարունակող թթուների և ամոնիակի լուծույթներում: Ուսումնասիրված է շարժուն ֆազում հետազոտվող իոնների զատելու վրա տրիլոնի և թթվաթյան ազդեցությունը: Առաջարկված են ոսկին (III), սելենը (IV) և տելուրը (IV) միմյանցից զատելու մի քանի տարբերակներ:

PAPER CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF RARE ELEMENTS
SEPARATION AND IDENTIFICATION OF GOLD(III), SELENIUM(IV)
AND TELLURIUM(IV) IN SOLUTION CONTAINING TRILON B

R. T. YEGHIKIAN and D. S. GAYBAKIAN

The chromatographic behaviour of gold(III), selenium(IV) and tellurium(IV) in acidic and ammoniacal solution of trilon B has been studied by paper chromatographic method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Blasius, M. Fisher. *Z. anal. Chem.*, 178, 28 (1960).
2. Е. М. Гельман, *ЖАХ*, 23, 736 (1968).
3. В. Н. Павлова, В. И. Мурашова, *Зав. лаб.*, 34, 392 (1968).
4. A. Musil, W. Haas, G. Weldmann, *Mikrochim. acta*, N5, 883 (1962).
5. M. Das, M. Chakrabarty, *Mikrochim. J.*, 11, 13 (1966).
6. A. Majumdar, M. Chakrabarty, *Analyt. chim. acta*, 19, 129 (1958).
7. J. Anderson, E. Martin, *Anal. chim. acta*, 13, 253 (1955).
8. W. Pickering, E. Jacobs, *Anal. chim. acta*, 12, 436 (1955).
9. A. Lacourt, P. Heyndrickx, *Mikrochim. acta*, № 2, 61 (1955).
10. Д. С. Гайбакян, Р. Т. Егикян, *Уч. зап. ЕГУ*, 1973, 53.

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ *TANACETUM*
MYRIOPHYLLUM WILLD.

I. СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ. ТАМИРИН

В. А. МНАЦАКАНЯН и Л. В. РЕВАЗОВА

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

Поступило 30 XI 1972

Показано наличие в *Tanacetum myriophyllum* Willd. алкалоидов (0,19%), сапонинов, флавоноидов, дубильных веществ. Выделены два сесквитерпеновых лактона. Для одного из них, тамирина, предложена структура дезацетилхризанолида.

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

Для рода *Tanacetum* (ромашник, сем. Asteraceae) характерны эфирные масла, содержащие туйон, изотуйон, борнеол, камфару, реже цинеол [1]. Некоторые виды содержат алкалоиды, флавоновые гликозиды [2], сесквитерпеновые лактоны [3]. Виды ромашника издавна применяются в официальной и народной медицине как антигельминтные, противодиарейные, возбуждающие, антисептические средства [4].

Нами проведен предварительный фитохимический анализ вида *Tanacetum myriophyllum* Willd. [= *T. argyrophyllum* (C. Koch) Tzvel.; = *Purethrum myriophyllum* C. A. Mey.] — ромашника многолистного, широко распространенного на территории Армянской ССР и применяемого в местной народной медицине при нефрите.

Материалом служило сырье, собранное в различные сроки вегетации и в различных экологических районах.

На основании фитохимического анализа корней и надземной части в растении отмечено наличие алкалоидов (0,19%), сапонинов тритерпеновой природы, дубильных веществ, сесквитерпеновых лактонов, флавоноидов. Гликозиды, кумарины и антрахиноны обнаружены не были.

Качественный состав сесквитерпеновых лактонов по данным БХ, ТСХ и ИК спектров стабилен и не зависит от экологических условий.

Из растения выделено кристаллическое вещество лактонного характера состава $C_{15}H_{18}O_4$ с т. пл. 166—168°. Выделенное вещество не походило ни на одно из описанных в литературе, и мы назвали его тамирином (I). В ИК спектре I обнаружены полосы поглощения валентных колебаний ОН группы (3450 см^{-1}), олефиновых водородов (2980 см^{-1}), лактонного карбонила (1745 см^{-1}), кетонного карбонила, сопряженного с двойной связью (1680 и 1635 см^{-1}), С—О связей сложноэфирной

(1165 см^{-1}) и спиртовой (1030, 1060 см^{-1}) групп. Из этих данных следует, что I является сесквитерпеновым оксикетолактоном. Поскольку все известные сесквитерпеновые лактоны содержат γ -лактонный цикл [5], а для последнего характерна полоса поглощения в области 1760—1780 см^{-1} [6], то поглощение при 1745 см^{-1} в ИК спектре I может указывать на его принадлежность к ряду α,β -ненасыщенных γ -лактонов.

Приближенное рассмотрение масс-спектра тамиринина подтверждает наличие в нем лактонного карбонила и спиртового гидроксила, о чем свидетельствуют фрагменты с m/e 244 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 234 ($M^+ - \text{C}=\text{O}$) и 216 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$ и CO).

Ацелирование I приводит к ацетату II состава $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$, в ИК спектре которого отсутствует полоса поглощения водорода спиртового гидроксила и наблюдаются полосы поглощения при 1760 ($\text{C}=\text{O}$ лактона), 1735 ($\text{C}=\text{O}$ ацетата), 1675, 1645 и 1630 см^{-1} (α,β -ненасыщенный кетон и $\text{C}=\text{C}$ связи соответственно). Наличие олефиновых водородов и их характер выявляют также ЯМР спектры тамиринина и его ацетата (рис. 1, 2). В спектре I имеется два однопротонных квартета при 6,4 и 6,21 м. д. (δ) ($J_1=4$, $J_2=1$ гц), соответствующих сигналам протонов экзоциклической метиленовой группы, конъюгированной с лактонным карбонилем. Небольшое расстояние между квартетами ($\Delta\delta=0,19$ м. д.) указывает на наличие заместителя в β -положении к углероду лактонного кольца, связанному с метиленовой группой (очевидно, спиртового гидроксила), что подтверждается сдвигом сигнала одного из протонов метиленовой группы в более сильное поле на 0,31 м. д. при ацелировании I (6,4 и 5,9 м. д. соответственно в спектре II). В спектрах как I, так и II наблюдается несколько уширенный трехпротонный синглет при 1,7 м. д., который может соответствовать лишь метильной группе при двойной связи. Отсутствие в спектре I сигналов других метилов и, с другой стороны, наличие слабо-расщепленного двухпротонного синглета при 5,9 м. д. указывает на существование в структуре I второй экзоциклической метиленовой группы. Нахождение этого сигнала в слабом поле указывает на возможность сопряжения метиленовой группы с кетонным карбонилем, а близость химических сдвигов сигналов протонов метиленовой группы—на ее связь с большим, чем шестичленный, циклом. В спектре I имеется также уширенный однопротонный дублет при 5,15 м. д. ($J=10$ гц), соответствующий олефиновому водороду, вицинальному к протону, геминальному по отношению к гидроксилу. Сигнал последнего обнаруживается в виде квартета при 4,25 м. д. с константами спин-спинового взаимодействия ($J_1=10$ и $J_2=3$ гц). На принадлежность этого сигнала водороду, геминальному к гидроксилу, указывает парамагнитный сдвиг, который он претерпевает при ацелировании I, причем этот сигнал вступает в сложное взаимодействие с сигналом олефинового протона и в спектре II наблюдается двухпротонный комплекс в области 5,36—4,86 м. д.

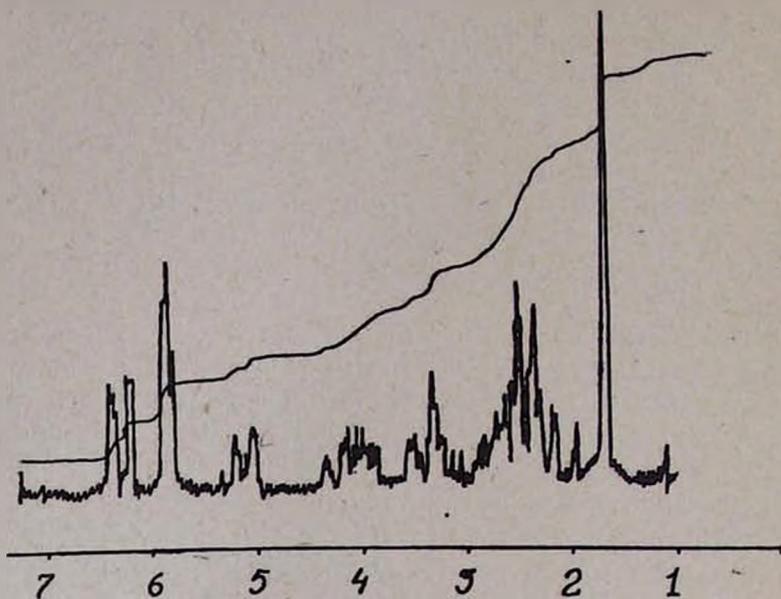


Рис. 1. ЯМР спектр тамирина.

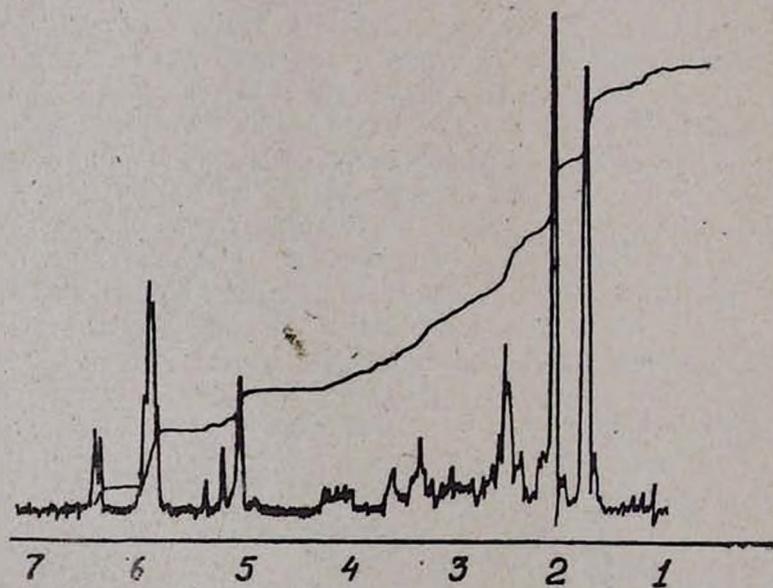
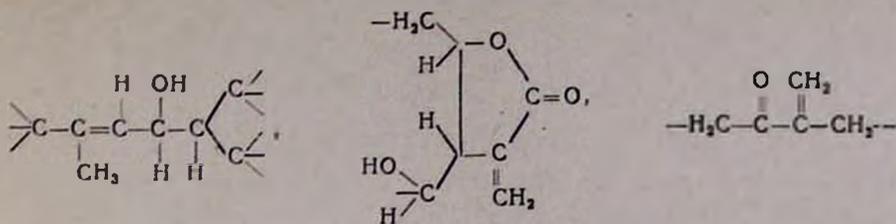


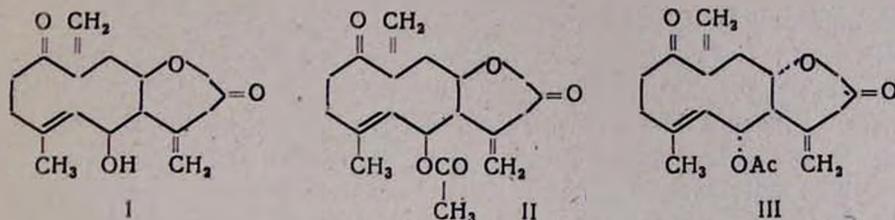
Рис. 2. ЯМР спектр ацетилтамирина.

В спектрах I и II имеется (при 3,95 и 4,05 м. д. соответственно) однопотонный секстет, обусловленный, очевидно, лактонным водородом.

Приведенные выше данные ИК и ЯМР спектров I и II говорят о наличии в тамирине следующих группировок:



Учитывая состав тамирин I, характер имеющихся в нем группировок и очевидную принадлежность его к моноциклическим сесквитерпеновым лактонам, мы предполагаем для тамирин и его ацетата в качестве наиболее вероятных структуры I и II.



На справедливость такого предположения указывает сходство констант ацетата тамирин и сесквитерпенового лактона хризанолида III, выделенного из *Pyrethrum cinerariaefolium* (*Chrysanthemum cinerariaefolium* Visianl [7]). Таким образом, I является, очевидно, дезацетилхризанолидом.

Из сырья, собранного в Араратском и Севанском районах, выделено кристаллическое вещество с т. пл. $99\text{--}101^\circ$, R_f 0,35 (ТСХ) и 0,59 (БХ). На основании данных ИКС и ТСХ вещество отнесено к сесквитерпеновым лактонам. Лактонную природу вещества подтвердило и переосаждение его из горячего щелочного раствора кислотой. Изучение этого лактона продолжается.

Экспериментальная часть

Качественному фитохимическому анализу по общепринятой методике [8] подвергали воздушно-сухое, измельченное сырье, собранное в фазу цветения (Бюракан, 1971 г.). ТСХ проводилась на пластинках с окисью алюминия IV степени активности в системе хлороформ—этанол (30:1), проявитель—пары йода. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, ЯМР спектры—на спектрометре Varian 60A с внутренним эталоном ТМС в растворе CDCl_3 . Масс-спектры сняты на спектрометре МХ 1303.

Выделение суммы алкалоидов из 0,6 кг надземной части растения проводилось по общепринятой методике. Выделено 1,12 г (0,19%) светло-коричневого масла. ТСХ показывает наличие трех алкалоидов с R_f 0,1; 0,15 и 0,2.

Выделение сесквитерпеновых лактонов проводилось методом водной экстракции [5]. В надземной части сырья, собранного в фазы бутонизации и цветения обнаруживаются качественно одни и те же лактоны по данным бумажной (БХ—метод нисходящий, бумага ленинградская «М», импрегнированная 10%-ным раствором формамида в метаноле, система универсальная, проявитель—1%-ный раствор $KMnO_4$ в 2%-ной серной кислоте) и тонкослойной хроматографии. Главные пятна с R_f 0,59 и 0,67 (БХ), R_f 0,35 и 0,52 (ТСХ).

ИК спектры фракций сесквитерпеновых лактонов в обеих стадиях вегетации идентичны.

Из 22 кг надземной части *T. thymophyllum* получено 150 г (0,68%) фракции сесквитерпеновых лактонов.

Тамирин. 150 г суммы сесквитерпеновых лактонов в 150 мл бензола хроматографировали на колонке с 1,2 кг окиси алюминия IV степени активности. Элюирование велось бензолом (фракции 1—103), смесью бензол+5% эфира (104—111), смесью бензол+10% эфира (112—132), эфиром (133—135), хлороформом (136—145) и метанолом. Собирались фракции по 100 мл. Из объединенных фракций (22—97) перекристаллизацией из бензола, затем спирта и ацетона получили 4,2 г кристаллического вещества с т. пл. 168—169°, $[\alpha]_D^{20} -36,9 \pm 5^\circ$ (с 2,5; метанол). Мол. вес 262 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 68,51; Н 6,30. $C_{15}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 68,68; Н 6,90. Мол. вес 262.

В масс-спектре имеются пики с m/e 262 (M^+), 244, 234, 215, 179, 178, 165, 164, 147, 133, 119, 97, 80.

Из фракций 97—140 перехроматографированием в тех же условиях получено еще 0,6 г тамирина. Общий выход его составил 4,8 г (0,021%).

Лактон с т. пл. 99—101°. Из фракций сесквитерпеновых лактонов (из 5,8 кг) надземной части *T. thymophyllum*, собранного в Араратском и Севанском районах, хроматографированием на колонке получено 0,5 г (0,013%) кристаллического вещества (фракции 8—30, элюэнт—бензол) с т. пл. 99—101°. Оба лактона растворимы в бензоле, эфире, хлороформе, ацетоне, хуже в спирте и метаноле, и нерастворимы в четыреххлористом углероде и в растворах соды.

Ацетилирование тамирина. 1 г тамирина растворили в 20 мл пиридина, добавили 20 мл уксусного ангидрида и оставили при комнатной температуре на 24 часа, затем разбавили 20 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровали, фильтрат экстрагировали хлороформом, промыли 5%-ной соляной кислотой, высушили сульфатом натрия и отогнали растворитель. Остаток перекристаллизовали из ацетона. Т. пл. ацетата тамирина 206—208°, $[\alpha]_D^{20} -51^\circ \pm 1^\circ$ (с 0,616; метанол). Найдено %: С 67,05; Н 6,62. М 304 (масс-спектрометрически). $C_{17}H_{20}O_5$. Вычислено %: С 67,09; Н 6,62. М 304. Хризанолид [7] имеет состав $C_{17}H_{20}O_5$, т. пл. 204—205°, $[\alpha]_D^{20} -52^\circ$ (с 0,315; метанол), ИК спектр 1765, 1737, 1680, 1665 и 1630 см.

Авторы выражают благодарность Р. С. Авоян, К. С. Лусараряну, Р. Т. Григоряну за снятие ИК, ЯМР и масс-спектров.

TANACETUM MYRIOPHYLLUM WILLD ԲՈՒՅՍԻ
 ԲՈՒՍԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

1. ՍԵՍՔՎԻՏԵՐՊԵՆԱՑԻՆ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐ: ՏԱՄԻՐԻՆ

Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՅԱՆ և Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ

Ցույց է տրված *Tanacetum myriophyllum* Willd բույսում ալկալոիդների, սապոնինների, տանինների առկայությունը: Անշատված է սեքսվիտերպենային լակտոն՝ տամիրին (I), $C_{15}H_{16}O_4$ մոլեկուլային բանաձևով, $166-168^\circ$ հ. կ., $[\alpha]_D^{20} -36,9^\circ \pm 5^\circ$ (c 2,5, մեթանոլ), ացետիլենային ածանցյալը (II) $205-206^\circ$ հ. կ., $[\alpha]_D^{20} -51^\circ \pm 1^\circ$ (c 0,616, մեթանոլ): ԻԿ, ՄՄՌ և մասս-սպեկտրների տվյալների և խրիզանոլիդի II-ի ֆիզիկական հաստատունների նմանության հիման վրա I-ի համար առաջարկվում է դեզացետիլիտիզանոլիդի կառուցվածքը:

Անշատված է սեքսվիտերպենային լակտոն, $99-161^\circ$ հ. կ.:

Բերված են I և II ԻԿ, ՄՄՌ և մասս-սպեկտրների տվյալները:

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF THE PLANT
 TANACETUM MYRIOPHYLLUM WILLD

I. SESQUITERPENIC LACTONES. TAMIRIN

V. H. MNATSAKANIAN and L. V. REVAZOVA

The presence of alkaloids, saponins, flavonoids and tanins has been demonstrated in *Tanacetum myriophyllum* Willd. A sesquiterpenic lacton tamirin (I), $C_{15}H_{16}O_4$, m. p. $166-168^\circ$, $[\alpha]_D^{20} -36,9 \pm 5^\circ$, acetyl derivative (II), m. p. $206-208^\circ$, $[\alpha]_D^{20} -51^\circ \pm 10^\circ$ has been isolated. By means of IR, NMR and mass-spectroscopic analysis and the physical constants determined desacetylchrysanolide structure is proposed for I.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. V. Bandhorpe, D. Baxendale, C. Gatford, S. R. Williams, *Planta medica*, 20, 147 (1971).
2. С. Я. Золотницкая, «Лекарственные ресурсы флоры Армении», т. II, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1965.
3. M. Suchy, *Coll.*, 27, 1058 (1962).
4. Н. Г. Ковалева, «Лечение растениями», Изд. Медицина, М., 1972.
5. К. С. Рыбалко, А. И. Баньковский, В. И. Шевченко, «Лекарственные растения», т. IV, Химия, Изд. Колос, М., 1969.
6. А. Кросс, «Введение в практическую инфракрасную спектроскопию», ИЛ, М., 1961, стр. 90.
7. R. W. Doskotch, F. S. El-Feraly, Ch. D. Hufford, *Can. J. Chem.*, 49, 2103 (1971).
8. Г. К. Никонов, Лоу-Чжи-Цин, Чи Чин-Де, Мо-лин-Тэнь, Дун Лу-Лу, Мин Чи-Мез. Хо туан-Сэнь, Ло-Я-Чин, Апт. дело, № 2, 71 (1961).

КОНСТАНТЫ АССОЦИАЦИИ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ
 АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АМИНОЭФИРОВ
 5-ЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Л. В. ХАЖАКЯН, Р. С. АВОЯН и М. Т. ГРИГОРЯН

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

Поступило 3 IV 1972

Методом ИКС изучены константы ассоциации между биологически активными ами-
 ноэфирами и фенолом. Установлено, что спазмолитическая активность зависит от
 отрицательного заряда карбонильной группы.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

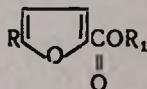
Некоторые эфиры фуранкарбонновых кислот известны как биологи-
 чески активные вещества. Для изучения фармакологических свойств
 производных фурана [1] был синтезирован ряд производных 5-замещен-
 ных фуран-2-карбонновых кислот. По данным лаборатории коронарного
 кровообращения нашего института изучаемые соединения обладают
 спазмолитическими свойствами.

В настоящей статье приведены значения констант ассоциаций «К»
 аминоэфиров 5-замещенных фуран-2-карбонновых кислот с фенолом, из-
 меренные методом ИКС в растворе четыреххлористого углерода.

Методика определения «К» и учет возможных ассоциаций описаны
 в [2], методика получения и очистки препаратов — в [1].

Результаты измерений и биологическая активность изучаемых сое-
 единений приведены в таблице.

Изучаемые вещества имеют общую формулу.

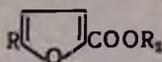


$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}; \text{R}_1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R}_2)_2, (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{R}_2)_2,$

$\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R}_2)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_2)_2; \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

Их можно разделить на 3 группы: производные 5-метилфуран-2-кар-
 бонновой кислоты (1—8), фуран-2-карбонновой кислоты (9—16), 5-бром-
 фуран-2-карбонновой кислоты (17—24).

Таблица



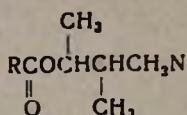
R	R ₁	«К» 308°K	Биологическая активность*
CH ₃	(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	14,6	15,0
CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	16,8	10,0
CH ₃	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	20,5	0,5
CH ₃	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	13,5	1,5
CH ₃	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	11,3	8,0
CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	16,2	6,0
CH ₃	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	15,0	1,5
CH ₃	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	10,3	3,0
H	(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	11,1	8,0
H	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	15,5	10,0
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	15,8	5,0
H	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	17,6	5,0
H	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	11,4	20,0
H	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	16,2	30,0
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	15,0	2,0
H	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	9,5	0**
Br	(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	9,7	20,0
Br	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	12,5	3,0
Br	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	12,7	0,05
Br	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	10,8	1,0
Br	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	8,4	2,0
Br	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	9,5	—
Br	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	12,4	0,05
Br	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	6,5	1,2

* Минимальное количество в мг/кг веса животного, необходимое для полного снятия смертельного прозеринового бронхоспазма у кошек. (Данные взяты из [3]).

** Больше 50 мг.

Как видно из таблицы, значения констант ассоциации «К» в каждой группе растут в ряду $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} < \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, при введении же еще одной группы CH_3 в молекулу $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$ «К» снижается. Постепенное увеличение «К» с увеличением алкильного радикала обычно приписывается положительному индуктивному эффекту этого радикала, что, по всей вероятности, имеет место и здесь. Снижение «К» α,β -диметилпропилового производного, возможно, происходит следующим образом: α -метильная группа находится в *транс*-положении к карбонилу, ее электронная плотность смещается к кислороду, увеличивая его отрицательный заряд, и при образовании ас-

социаций не вызывает пространственных затруднений. Вторая группа CH_3 в β -положении становится в *цис*-положение к карбонилу.



Для систем с двумя асимметричными углеродными атомами существуют 4 стереоформы, из коих приведенная нами форма является, наверно, более приемлемой. В этом случае CH_3 в β -положении затруднит приближение рецептора (в данном случае фенола) к карбонилу, что и уменьшит значение «К».

Минимальная доза препарата, снимающая смертельный прозеринный бронхоспазм, в каждой группе от препарата к препарату меняется также, как и константа ассоциаций, что указывает на роль величины отрицательного заряда кислорода на биологическую активность. Но если «К» растет от γ -диалкиламиноэтиловых до γ -диалкиламино- α метилпропиловых эфиров всего на 5—6 единиц, то у этих препаратов биологическая активность растет до двух порядков.

Одним из объяснений может быть то, что «К» измерен между исследуемым соединением и фенолом. Фенол же по своим размерам сравнительно мал, и пространственные затруднения метильной группы в β -положении мало влияют на «К», а при взаимодействии вещества с биологическим рецептором пространственные затруднения будут намного больше.

На изменение «К» влияет не только изменение радикала R_1 . При замещении Н в положении 5 фуранового ядра группами CH_3 или Вг меняются также и константы ассоциации преимущественно в порядке $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{Вг}$.

Низкое значение «К» у бромпроизводных можно объяснить тем, что бром сильнее притягивает дополнительный электрон (3,54 эв), чем Н (0,75 эв) или CH_3 (1,08 эв). Поэтому электронная плотность смещается к бромю. У метилпроизводных, благодаря положительному индуктивному эффекту метильной группы, отрицательный заряд кетонного кислорода должен был быть больше, чем у производных фуран-2-карбоновых кислот (при одинаковых радикалах R) также как и «К» при $R = \text{CH}_3$ тоже должна была быть больше, чем при $R = \text{H}$. Этого в данном случае не наблюдается.

При одном и том же радикале R_1 , но при разных R максимальное значение биологической активности в большинстве случаев имеют те препараты, в которых $R = \text{Вг}$, что не согласуется с константами ассоциаций. Поэтому роль брома в исследованных соединениях невозможно объяснить изучением только констант ассоциаций между карбонилем и фенолом. Здесь, по всей вероятности, аминоэфир 2-бромфуран-5-карбоновой кислоты соединяется с рецептором минимум двумя активными группами— $\text{C}=\text{O}$ и Вг. Поэтому из всех соединений с радикалом $R = \text{Вг}$ самое

Большое значение «K» и биоактивности имеет тот препарат, который в молекуле содержит группу $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, т. е. имеет максимальный индуктивный эффект и минимальные пространственные затруднения при ассоциации эфирного карбонила с фенолом.

Исключение составляет препарат 12, требующий особого исследования.

5-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ 2-ՅՈՒՐԱՆԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԱՍՈՑՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԵՐԸ

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ և Մ. Տ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Իկ սպեկտրային անալիզի միջոցով CCl_4 -ի լուծույթում չափված են ֆենոլի հետ 5-տեղակալված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերների ասոցման հաստատունները (K):

Ցույց է տրված, որ ամինաէսթերների շղթայի աճման հետ «K»-աճում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} < \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$: «K»-ի արժեքի այսպիսի փոփոխությունը բացատրվում է CH_3 խմբի դրական ինդուկտիվ ազդեցությամբ: Մոլեկուլի մեջ ևս մեկ CH_3 խումբ ավելացնելիս ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$) K-ի արժեքը նվազում է, այդ բացատրվում է նրանով, որ թթվածնի մոտ α դիրքում գտնվող CH_3 խումբը $\text{C}=\text{O}$ -ի նկատմամբ գտնվում է տրանս, իսկ β դիրքում գտնվող CH_3 խումբը՝ ցիս դիրքում, որն առաջացնում է տարածական դժվարություններ:

«K»-ի արժեքը փոխվում է նաև ֆուրանի օղակի 5 դիրքում գտնվող ջրածինը բրոմով կամ մեթիլ խմբով փոխարինելիս:

Ուսումնասիրված նյութերի կենսաբանական ակտիվությունը կախված է ամինաէսթերների շղթայի երկարությունից և փոխվում է «K»-ի արժեքին համընթաց:

ASSOCIATION CONSTANTS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME AMINOESTERS OF 5-SUBSTITUTED FURAN-2-CARBOXYLIC ACIDS

L. V. KHAZHAKIAN, R. S. AVOYAN and M. T. GRIGORIAN

The association constants of biologically active aminoesters and phenol have been studied.

These compounds may be divided into three groups: derivatives of 1) furan carboxylic acid, 2) 5-bromofuran carboxylic acid and 3) 5-methylfuran carboxylic acid. In each group the value of „K“ increases in the series $\text{CH}_2\text{CH}_2 < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 < \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$. It decreases when one more CH_3 group [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$] is introduced.

Studies of the biological activity of the compounds show that the association constants, which are a function of the charge of oxygen, influence the biological activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР, 24, 5, 207 (1957);
А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР 27, 4, 107 (1953).
2. Л. В. Хажакян, Н. Л. Лукъяненко, Р. К. Алиев, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 6, 476 (1972).
3. Р. А. Алексанян, Канд. дисс., Ереван, 1962, стр. 23.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ
 X. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЛОГЕНОСОДЕРЖАЩИХ
 ДИЕНОВЫХ КЕТОНОВ

Ш. О. БАДАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 5 X 1972

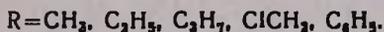
Разработан метод получения функционально замещенных диеновых кетонов на основе реакции взаимодействия 2,3-дихлорбутадиена-1,3 с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

В предыдущих сообщениях были описаны методы синтеза функционально замещенных непредельных кетонов, основанные на взаимодействии сопряженных диеновых и ениновых углеводородов с хлорангидридами карбоновых кислот [1,2]. Любопытно, что в случае диенов хлорангидриды карбоновых кислот с успехом заменяются их же ангидридами [2]. Данное сообщение является продолжением исследований в вышеуказанной области и посвящено изучению реакции между галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3. В результате проведенных исследований нами установлено, что хлор- и бромангидриды органических кислот, а также уксусный ангидрид в присутствии хлористого алюминия в растворе четыреххлористого углерода гладко присоединяются к 2,3-дихлорбутадиену с образованием алкил-дихлорбутадиенилкетонов I:



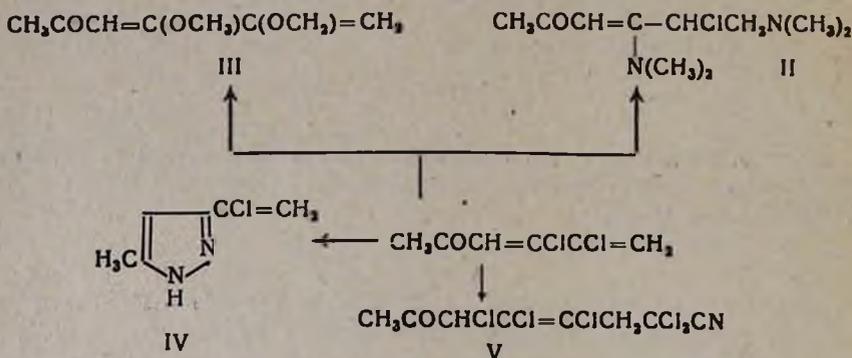
I



В ИК спектре соединения I наблюдались интенсивные полосы поглощения незамещенной винильной группы при 890—900, 956—966, 990—1000, сопряженных двойных связей при 1580—1600 и сопряженного карбонила при 1674—1682 см, что свидетельствует о наличии алкилбутадиенилкетонов I.

Имея в нашем распоряжении хлордиеновые кетоны, содержащие одновременно несколько реакционноспособных групп, мы сочли целесообразным изучить их некоторые превращения. Проведенные исследования показали, что высокая реакционная способность этих групп сопровож-

дается значительной селективностью по отношению к химическим реагентам, что давало возможность провести ряд реакций на их основе, затрагивающих отдельные функциональные группы. Так оказалось, что при реакции метилдихлорбутадиенилкетона с диметиламином в эфире или метиловом спирте в присутствии натрийметилата происходит замещение винильного галогена с образованием 2-хлор-1,3-бис-диметиламино-3-гексен-5-она (II) и 2,3-диметокси-1,3-гексадиен-5-она (III) соответственно, а при взаимодействии с гидразином легко образуется винилпирозол IV. Наконец, присоединение к кетону трихлорацетонитрила привело к получению нитрила хлоралкеновой кетокислоты V.



Строение всех синтезированных соединений подтвердилось ИК спектроскопией.

Экспериментальная часть

Присоединение галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот к 2,3-дихлор-1,3-бутадиену. К смеси 0,05—0,2 моля хлорангидрида карбоновой кислоты, растворенного в хлористом метиле или в тетрагидроуглероде, при охлаждении прибавлено 0,05—0,2 моля хлористого алюминия таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше -5° . Затем при -10° — -15° в течение 2—3 час. прибавлен 2,3-дихлор-1,3-бутадиен (0,05—0,2 моля). Содержимое колбы обработано смесью соляной кислоты, эфира и льда. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, 10%-ным раствором соды, высушен над хлористым кальцием; после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных кетонов приведены в таблице.

2-Хлор-1,3-бис-диметиламино-3-гексен-5-он. 10 г (0,06 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексадиен-5-она растворено в 50 мл сухого эфира и при охлаждении добавлено 9 г (0,2 м) диметиламина. Полученная густая масса отфильтрована. Выделить перегонкой чистое вещество не удалось, поэтому в эфирную часть был добавлен йодистый метил. Выделено 18,40 г (65,01%) дийодметилата. 2-Хлор-1,3-бис-диметиламино-3-гексен-

-5-она, т. пл. 138—140°. Найдено %: N 5,70; Cl 48,79. $C_{12}H_{25}ClI_2N_2O$. Вычислено %: N 5,57; Cl 50,54, ИК спектр $\nu_{C=C}$ 1584; $\nu_{C=O}$ 1648, 1698 cm^{-1} .

Таблица

Алкил-, арилбутаденилкетоны $RCOCH=CClCl=CH_2$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %					
						C		H		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	67,90 75,00* 60,09**	97/5	1,5250	1,2741	$C_8H_8Cl_2O$	42,78	43,64	3,46	3,64	43,48	43,29
C_2H_5	53,47	74/3	1,5170	1,1964	$C_7H_8Cl_2O$	47,10	46,93	4,85	4,47	40,80	39,66
C_3H_7	51,81	85/2	1,5210	1,1944	$C_6H_{10}Cl_2O$	47,90	49,43	5,20	5,18	36,60	36,80
CH_2Cl	53,13	130/5	1,5370	1,4263	$C_6H_8Cl_3O$	35,89	36,08	2,95	2,50	54,03	53,40
C_6H_5	53,48	160/7	1,5730	1,2548	$C_{11}H_8Cl_2O$	58,19	58,80	3,56	3,10	31,76	30,90

* С ангидридом уксусной кислоты.

** С бромангидридом уксусной кислоты.

2,3-Диметокси-1,3-гексадиен-5-он. К раствору метилата натрия в 15 мл метанола, приготовленному из 4,16 г (0,18 моля) натрия, при охлаждении добавлено 10 г (0,06 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексадиен-5-она. При этом температура повысилась до +60°. После охлаждения реакционная смесь перемешивалась в течение 20 час. затем отфильтрована и перегнана в вакууме. Выделено 7 г (72,16%) 2,3-диметокси-1,3-гексадиен-5-она, т. кип. 176°/2 мм; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,0015; M_{RD} найдено 41,43, вычислено 41,20. Найдено %: C 60,85; H 7,69. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: C 61,53; H 7,76. ИК спектр $\nu_{C=C}$ 1582; $\nu_{C=O}$ 1670; ν_{CH_2} 3100; $\delta_{CH=CH}$, 920, 963, 1026 cm^{-1} .

3-Метил-5-хлорвинилпиразол. К раствору 10 г (0,06 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексадиен-5-она в 30 мл сухого эфира при охлаждении до -5° прибавлено 10 г (0,2 моля) гидразилгидрата, при этом температура поднялась до +30°. Раствор охлажден до комнатной температуры и перемешивался в течение суток, после чего его нагревали на водяной бане в течение 1,5 час. при температуре кипения эфира; затем добавлено 40 мл 40%-ного раствора NaOH. Полученная твердая черная масса растворена в метаноле, осаждена эфиром, и перекристаллизована из гептана, промыта и высушена в вакууме. Получено 6,3 г (73,11%) 2-метил-4-хлорвинилпиразола; т. пл. 156°. Найдено %: N 19,70. $C_8H_7ClN_2$. Вычислено %: N 19,65. ИК спектр $\nu_{C=C}$ 1613, 1584; $\delta_{CH=CH}$, 939, 981; ν_{CH_2} , 3053 cm^{-1} .

Нигрил 2,2,4,5,6-пентахлор-4-октен-7-оной кислоты. К раствору 5 г (0,037 моля) трихлорацетонитрила в 15 мл ацетонитрила добавлено 0,1 г

однохлористой меди. При перемешивании по каплям прибавлено 5,7 г (0,037 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексен-5-она. Смесь нагревалась в течение 3 суток при 60—50°. Затем прибавлено 15 мл воды, продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 5 г (47,17%) нитрила 2,2,4,5,6-пентахлор-4-октен-7-оной кислоты, т. кип. 135°/2 мм; n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,4667; MR_D найдено 65,28; вычислено 62,84. Найдено %: Cl 55,40; N 4,59. $C_8H_6Cl_5NO$. Вычислено %: Cl 57,35; N 4,52. ИК спектр ν_{C-N} 2260; $\nu_{C=C}$ 1666; $\nu_{C=O}$ 1735 cm^{-1} .

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ք. ՀԱԼՈԳԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՏԱՐԿՍՅԱՆ

Կարրոնաթթուների հալոգենանհիդրիդները ալյումինիումի եռքլորիդի ներկայությամբ միանում են 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ին, առաջացնելով քլորդիենային կետոններ:

2,3-Դիքլոր-1,3-հեքսադիեն-5-ոնի հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով կատարված են նրա մի քանի փոխարկումներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

X. SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF THE HALODIENYLKETONS

Sh. H. BADANIAN and K. L. SARKISSIAN

Using the reaction of addition of the anhydrides and haloanhydrides to the 2,3-dihalobutadiens-1,3 halodienylketons have been synthesized and their transformations studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Օ. Բադայան, Կ. Լ. Տարկիսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 28, 773 (1973).
2. Ս. Օ. Բադայան, Կ. Լ. Տարկիսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 28, 817 (1973).

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ γ,γ -ДИМЕТИЛАЛЛИЛАМИНОВ ПОД
 ВЛИЯНИЕМ ТРИБУТИЛБОРАНА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

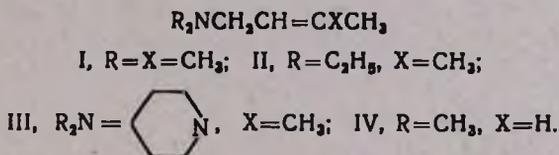
Поступило 26 IV 1972

Найдено, что амины, содержащие γ,γ -диметилаллильную группу, при взаимодействии с трибутилбораном изомеризуются в соответствующие енамины. Реакция может быть успешно осуществлена и в присутствии каталитических количеств трибутилборана.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было найдено, что диметил- γ,γ -диметилаллиламин (I) при нагревании с эквимольным количеством трибутилборана в течение 15 час. при 150° частично (\sim на 20%) изомеризуется в соответствующий енамин [1].

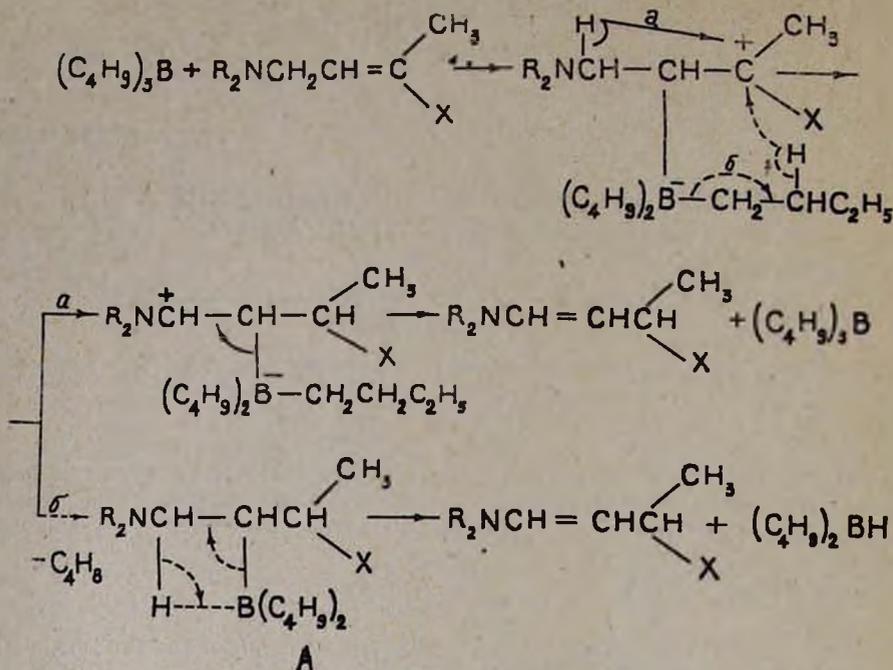
В настоящей работе установлено, что увеличение продолжительности нагревания приводит к увеличению выхода продукта изомеризации. Так, при нагревании реакционной смеси в течение 30 час. выход енамина достигает 60%. Эта же реакция имеет место и в случае аминов II—IV.



Последние, как и амин I, не образуют комплексов с трибутилбораном при комнатной температуре. При 30-часовом нагревании II—IV с трибутилбораном получаются соответствующие енамины с выходами 62; 50 и 10% соответственно.

Следует отметить, что изомеризация I имеет место и при 100° . Выход енамина составляет при этом 15—18%. Приблизительно 95% исходного трибутилборана без изменений возвращается обратно.

Обнаруженная изомеризация под действием трибутилборана представляется нам протекающей по одной из следующих схем, включающих в себя атаку трибутилборана по кратной связи амина:



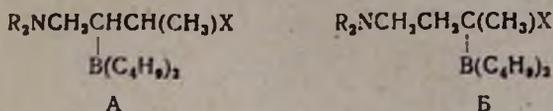
По схеме (а) образовавшийся биполярный комплекс претерпевает гидридную изомеризацию с последующим отщеплением трибутилборана. Согласно же схеме (б) перегруппировкой того же биполярного комплекса образуется борсодержащий амин А, разлагающийся на енамин и дибутилборан. Последний, в основном, и ведет дальнейшую изомеризацию через последовательные стадии гидроборирования-дегидроборирования.

Отметим, что второй, теоретически возможный путь образования дибутилборана—расщепление трибутилборана при температуре опыта, нами не рассматривается, т. к. согласно Михайлову с сотрудниками эта реакция даже при 160° не имеет места [2]. Выбор между схемами (а) и (б) нами пока не сделан.

Нетрудно заметить, что при справедливости любой из приведенных схем изомеризация может быть успешно осуществлена и в присутствии каталитических количеств трибутилборана. Действительно, при взаимодействии аминов I и II с трибутилбораном в течение 30 час. в мольном соотношении 5 : 1 были получены енамины с выходами 67,5 и 60% соответственно. Дальнейшее сокращение количества трибутилборана до соотношений 10:1 приводит к уменьшению выходов енаминов из I и II до 40%.

В случае протекания изомеризации по схеме (б) процесс должен сопровождаться образованием бутена-1. Последний нами действительно был обнаружен в продуктах взаимодействия с трибутилбораном аминов I, II и III в количестве 30, 2 и 5% соответственно. Однако не исключена возможность образования бутена-1 и через борзотный комплекс [3].

Из реакционной смеси, полученной после нагревания аминов I и III с трибутилбораном, нами были выделены также высококипящие борсодержащие аминные продукты, соответствующие по данным элементного анализа и ИК спектров одной из нижеследующих структур.



Строение этих продуктов нами пока не выяснено. Амин А представляет собой продукт гидроборирования исходного амина, являющийся промежуточным при протекании реакции по схеме (б), амин же Б—продукт обратного гидроборирования. Хотя образование последнего затруднено электронными и стерическими факторами, по-видимому, внутримолекулярное координирование в пятичленный цикл может сделать его более вероятным.

Такой же продукт с выходом 25% был получен и в случае амина IV с кротильной группой. В ЯМР ^{11}B спектре вещества обнаружен сигнал $-4,1^*$ м. д., свидетельствующий о наличии бор-азотного комплекса.

Нам не удалось осуществить изомеризацию амина I под действием эфира трехфтористого бора и триаллилборана, обладающих большей по сравнению с трибутилбораном способностью к координированию. В обоих случаях были получены с хорошими выходами соответствующие комплексы по азоту—аминбораны.

Комплекс с трехфтористым бором—кристаллическое вещество с т. пл. 47° , не изменяющееся на воздухе и при нагревании при 150° . Комплекс же с триаллилбораном при этой температуре разлагается, однако может быть перегнан в вакууме без разложения. В ЯМР ^{11}B спектре комплекса при 80° обнаружен сигнал аминборана ($-2,5$ м. д.). Строение последнего установлено также кислотным гидролизом, приведшим к образованию пропилена и продукта гидратации диметил- γ,γ -диметилаллиламина—1-диметиламино-3-метил-3-оксидбутана.

Не увенчалась успехом и попытка изомеризовать амин I под действием метилбората, комплексообразовательная способность которого, как известно, очень мала. Нагревание компонентов в течение 30 час. в этом случае не привело ни к каким изменениям; перегонкой они получены обратно с количественными выходами.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметил- γ,γ -диметилаллиламина (I) с эквимолярным количеством трибутилборана. Смесь 11,1 г (0,061 моля) трибутилборана и 6,8 г (0,061 моля) амина I нагревалась при 150° в течение 30 час. Пе-

* В качестве эталона использовался эфират трехфтористого бора.

регонкой реакционной смеси получено 4,8 г (75%) смеси исходного амина с изомерным енамином, перегнавшейся при 30—35°/16 мм, n_D^{20} 1,4375. Из 0,3024 г смеси количественным осаждением получено 0,5633 г 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 120—120,5°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном изовалерианового альдегида. Выход енамина по гидразону 60%.

Получена также трудноразделимая перегонкой широкая фракция, перегнавшаяся при 85—115°, из которой 2-кратной перегонкой удалось выделить 5,5 г (50%) трибутилборана с т. кип. 89—92°, n_D^{20} 1,4240. Дибутилборан в продуктах не обнаружен (ИК спектр, алкоголиз).

Гидролизом 4 г (0,0354 моля) смеси аминов нагреванием в течение часа на кипящей водяной бане с 30 мл (0,1065 моля) 13,5%-ной соляной кислоты и последующей отгонкой солянокислого раствора получено 1,8 г (60%) изовалерианового альдегида с т. кип. 86—87,5°/680 мм, n_D^{20} 1,3919 [4]. Подщелачиванием солянокислого раствора после прибавления эфира и титрованием отогнавшегося эфира обнаружено 0,0226 моля (64%) диметиламина с т. пл. пикрата 155°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

В процессе реакции в газометре собралось 495 мл (30%) бутена-1, идентифицированного с помощью ГЖХ.

Все последующие опыты проводились аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

В одном из опытов по изомеризации амина I в присутствии эквивалентного количества трибутилборана нами было выделено 20% продукта с т. кип. 148—149°/11 мм, n_D^{20} 1,4562, являющегося по элементному анализу и спектральным данным веществом А или Б. Найдено %: С 75,16; Н 14,69; В 4,70. $C_{15}H_{24}BN$. Вычислено %: С 75,31; Н 14,22; В 4,60. Вещество не содержит кратной связи.

Взаимодействие триаллилборана с диметил- γ,γ -диметилаллиламином. К 5,3 г (0,0395 моля) триаллилборана при комнатной температуре прибавлено 4,4 г (0,0395 моля) диметил- γ,γ -диметилаллиламина. Реакция протекает с сильным разогреванием и загустением смеси. Перегонкой реакционной смеси получено 8,2 г (0,033 моля) аминборана с т. кип. 94,5—96°/12 мм, n_D^{20} 1,5078. Найдено %: С 77,38; Н 12,50; В 4,13. $C_{18}H_{30}BN$. Вычислено %: С 77,73; Н 12,14; В 4,45. В ИК спектре обнаружена частота поглощения двузамещенной двойной связи (1665 см^{-1}).

Гидролизом 2,9 г (0,0117 моля) аминборана 35 мл (0,1242 моля) 13,5%-ной соляной кислоты получено 890 мл (93,7%) пропилена. Подщелачиванием солянокислого раствора, экстрагированием эфиром и титрованием обнаружено 0,0088 моля (75,2%) 1-диметиламино-3-метил-3-оксипутана с т. кип. 150—152°/680 мм; n_D^{20} 1,4280 и т. пл. пикрата 133—134°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие эфирата трехфтористого бора с диметил- γ,γ -диметилаллиламином. К 1,4 г (0,0124 моля) диметил- γ,γ -диметилаллиламина при комнатной температуре прибавлено 1,7 г (0,0124 моля) эфирата

Таблица

$R_2NCH_2CH=C(R')CH_3 + (C_4H_9)_2B$														
R ^c	R'	Соотношение амин : боран	Изомеризация, %/о	Бутен-1, %/о	$R_2N-CH_2-CH-C(R')CH_3$ NB(C ₄ H ₉) ₂			Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					т. кип., °C/мм	п ²⁰ _D	выход, %/о		н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
									С	Н	В	С	Н	В
(CH ₃) ₂	CH ₃	1:1	60	20—30	148—149/11	1,4562	21	C ₁₅ H ₂₄ BN	75,16	14,69	4,70	75,31	14,22	4,60
		5:1	67											
		10:1	40											
(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	1:1	62	2										
		5:1	60											
		10:1	40											
(CH ₃) ₃	CH ₃	1:1	50	5	150—152/2	1,4862	4,0	C ₁₆ H ₂₆ BN	76,85	13,77	3,88	77,41	13,62	3,94
		5:1	15											
		10:1	следы											
(CH ₃) ₂	H	1:1	10	35	119—124/3,5	1,4680	26	C ₁₄ H ₂₂ BN	74,64	14,37	4,41	74,66	14,22	4,88

трехфтористого бора. Реакция протекает с сильным разогреванием и загустением смеси. После удаления эфира и обработки смеси петролейным эфиром получено 2,1 г (92,7%) кристаллов с т. пл. 47°. Найде-но %: С 46,30; Н 8,37. $C_7H_{15}BF_3N$. Вычислено %: С 46,40; Н 8,29. В ИК спектре обнаружена частота поглощения дизамещенной двойной связи (1665 cm^{-1}).

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼԲՈՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ γ,γ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԼԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԶԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ դիմեթիլ- γ,γ -դիմեթիլալիլամինը (I) էկվիմոլային քանակությամբ տրիբուտիլբորի հետ 15 ժամ 150° տաքացնելիս մասնակիորեն (~20%) իզոմերանում է առաջացնելով համապատասխան ենամին [1],

ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ նշված խառնուրդն ավելի երկար տաքացնելիս (30 ժամ) իզոմերացված ամինի ելքը հասնում է 60%-ի: Նման ելքեր ստացվում են նաև II և III ամինների և տրիբուտիլբորի էկվիմոլեկուլային քանակների փոխազդման դեպքում:

I, III և IV ամինների դեպքում իզոմերացման արգասիքի հետ միասին ստացվել են նաև բոր պարունակող բարձր եռացող ամինային միացություններ:

Ցույց է տրված, որ իզոմերացման ունակցիան կարելի է իրականացնել նաև տրիբուտիլբորի կատալիտիկ քանակների առկայությամբ:

THE INTERACTION OF TRIBUTYLBORON WITH
 γ,γ -DIMETHYLALLYLAMINES

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

It has been shown that when γ,γ -dimethylallylamine is heated at 150° with an equimolar amount of tributylboron instead of 15 hours but 30 hours the yield of the enamine formed increases from 20% to 60%. Similar results are obtained when diethyl- and piperidino- γ,γ -dimethylallylamines are used. In this case boron containing high-boiling aminocompounds have also been obtained together with the isomeric product.

It has been shown that isomerization may as well be carried out in the presence of catalytic amounts of tributylboron.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 741 (1971).
2. Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, ЖОХ, 41, 1714 (1971).
3. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. И. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959), Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 843 (1971).
4. P. Bruylants, H. Minetti, Bull. Soc. chim. Belg., 40, 1 (1931); F. Richter, Biochem. J., 31, 2026 (1937).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ХІХ. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ 4-КАРБОКСИ-5-МЕТИЛ-6,6-ДИАЛКИЛ-3,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2 И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

А. А. АВЕТИСЯН, К. Г. АКОПЯН, А. Г. АКОПЯН
 и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1972

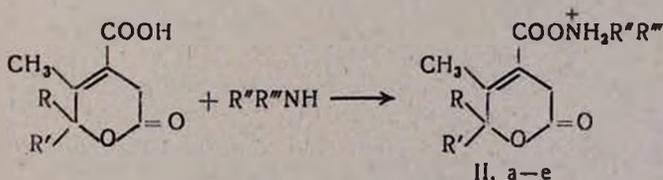
Для сравнительной оценки реакционной способности лактонного кольца и свободной карбоксильной группы изучалась реакция 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 с аминами. Показано, что реакция протекает с сохранением лактонного кольца и получаются аммониевые соли 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 с хорошими выходами. Термическое разложение полученных аммониевых солей приводит к амидам соответствующих лактонокислот.

Табл. 2, библи. ссылок 1.

Ранее нами были получены 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионы-2 из соответствующих 4-карбэтокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 при кислотном гидролизе последних [1].

В настоящей работе изучалась солеобразующая способность указанных кислот с аминами с целью выяснения сравнительной реакционной способности лактонного кольца и карбоксильной группы.

Показано, что 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионы-2 реагируют с аминами при комнатной температуре с сохранением лактонного кольца и при этом получаются аммониевые соли указанных лактонокислот [II, а-е] с хорошими выходами:



а. R=R'=CH₃, R''=R'''=H; б. R=R'=CH₃, R''=H, R'''=CH₃;

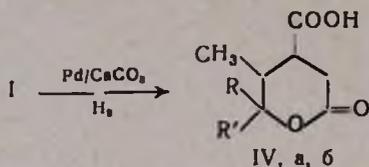
в. R=R'=R''=R'''=CH₃; г. R, R'=(CH₂)₅, R''=R'''=H;

д. R, R'=(CH₂)₅, R''=H, R'''=CH₃; е. R, R'=(CH₂)₅, R''=R'''=CH₃.

Все полученные соли—кристаллические вещества, хорошо растворяющиеся в воде. В ИК спектре найдены полосы поглощения в области 1740, 1600, 2725 и 3155 см⁻¹, характерные для шестичленного лактона C=O, C=C связи, NH и OH групп соответственно.

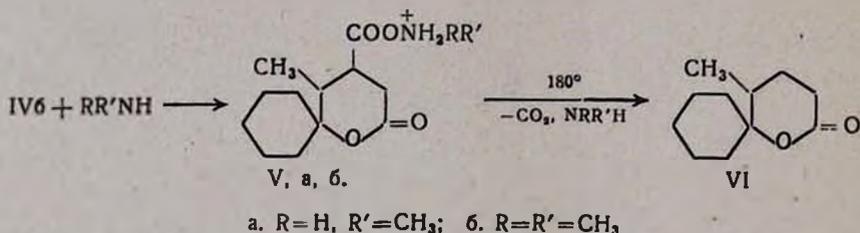
Термическое разложение этих солей показало, что реакция протекает с выделением воды и получением соответствующих амидолактонов—4-карбэтокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 (III), физико-химические константы которых полностью совпадают с константами ранее синтезированных нами амидов [1].

Для сравнения солеобразующей способности предельных и непредельных лактонокислот каталитическим гидрированием замещенных дигидропионов-2 на катализаторе Pd/CaCO₃ были получены 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкилтетрагидропионы-2 [IV, а, б]:



а. R=R'=CH₃; б. R, R'=(CH₂)₂.

При взаимодействии этих кислот с аминами получены соответствующие четвертичные аммониевые соли [V, а, б]. В отличие от солей непредельных лактонокислот термическое разложение этих солей протекает с выделением амина и углекислого газа, что приводит к образованию лактона, не содержащего заместителя в четвертом положении.



Строение этих соединений доказано спектральным исследованием. Найдены полосы поглощения в области 1740, 2725, 3155 см⁻¹, характерные для валентных колебаний шестичленного лактона, С=О, NH и OH групп соответственно.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 с аминами (II, а-е). Смесь 0,5 г 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 и соответствующего амина (в избытке) оставляют при комнатной температуре 10—15 час. После удаления растворителя перекристаллизовывают из ксилола и получают соответствующие аммониевые соли. Физико-химические данные полученных соединений приведены в табл. 1.

Термическое разложение аммониевых солей 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 (III, а-е). Нагревают 0,2 г аммониевых

солей при 180° в течение 1 часа, охлаждают, и остаток перекристаллизовывают из смеси гексан-бензол. Физико-химические данные приведены в табл. 2.

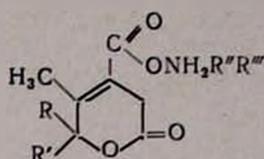


Таблица 1

Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %	
R	R'	R''	R'''				найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	H	H	56,4	162	C ₉ H ₁₃ NO ₄	6,8	6,96
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	70	102—104	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄	6,2	6,48
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	64,8	126—127	C ₁₁ H ₁₉ NO ₄	6,5	6,1
(CH ₂) ₅		H	H	62,5	136	C ₁₂ H ₁₉ NO ₄	5,62	5,8
(CH ₂) ₅		H	CH ₃	95,4	108	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	5,15	5,5
(CH ₂) ₅		CH ₃	CH ₃	83,3	128—129	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄	4,9	5,02

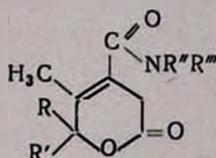


Таблица 2

Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %	
R	R'	R''	R'''				найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	H	H	77	92—93	C ₉ H ₁₃ NO ₃	7,32	7,65
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	60	46—48	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃	7,01	7,1
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	94,1	112—113	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃	6,8	7,18
(CH ₂) ₅		H	H	97,3	154—155	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	6,13	6,28
(CH ₂) ₅		H	CH ₃	81	148—150	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	5,7	5,9
(CH ₂) ₅		CH ₃	CH ₃	96,7	112—113	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	5,71	5,6

Гидрирование 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропирона-2 (IV а, б). 1 г лактонокислоты растворяют в 20 мл абс. спирта, прибавляют 0,1 г катализатора Pd/CaCO₃. В смесь при взбалтывании пропускают водород в течение 3—4 час., отфильтровывают катализатор, перегоняют растворитель, полученный осадок перекристаллизовывают из гексана и получают: а) 0,85 г (85%) 4-карбокси-5-метил-6,6-диметилтетрагидропирона-2 (IVа) с т. пл. 176°. Найдено %: С 58,2; Н 7,3. С₉H₁₄O₄. Вычислено %: С 58,06; Н 7,47. б) 0,74 г (74,3%) 4-карбокси-5-метил-6,6-пентаметилтетрагидропирона-2 (IVб) с т. пл. 158°. Найдено %: С 63,5; Н 7,8. С₁₂H₁₈O₄. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

Получение солей 4-карбокси-5-метил-6,6-пентаметилентетрагидропирона-2 (V a, б). Смесь 0,3 г тетрагидропириноокислоты и соответствующего амина (в избытке) в присутствии воды оставляют при комнатной температуре 10—15 час. После удаления воды полученное вещество перекристаллизовывают из ксилола и получают: Va—0,31 г (89,0%) с т. пл. 112°. Найдено %: N 5,4. $C_{13}H_{23}NO_4$. Вычислено %: N 5,44. Vб—0,25 г (51,0%) с т. пл. 124°. Найдено %: N 4,7. $C_{14}H_{25}NO_4$. Вычислено %: N 5,16.

Термическое разложение аммониевых солей 4-карбокси-5-метил-6,6-пентаметилентетрагидропирона-2 (IV a, б). Нагревают 0,2 г аммониевых солей на металлической бане при 180° в течение 1 часа. Во время реакции выделяются углекислый газ и амин. Остаток охлаждают и перекристаллизовывают из смеси петролейной эфир-бензол и получают из Va вещество с т. пл. 103°, а из Vб—вещество с т. пл. 109°, температура плавления этих двух веществ депрессии не дает. Найдено %: C 72,2; H 10,0. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,47; H 9,89.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԴԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIX. 4-ԿԱՐՔՈՔՍԻ-5-ՄԵԹԻԼ-6,6-ԴԻԱԼԿԻԼ-3,6-ԴԻԻԴՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՑՈՒՄԸ

Հ. Բ. ԱՅՍԵՆՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Լակտոնային օղակի և ազատ կարբօքսի խմբի համեմատական ռեակցիոնունակության գնահատման համար ուսումնասիրվել է ամինների հետ 4-կարբօքսի-5-մեթիլ-6,6-դիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների ռեակցիան: Ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիան ընթանում է լակտոնային օղակի պահպանումով և լավ ելքերով ստացվում են 4-կարբօքսի-5-մեթիլ-6,6-դիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների ամոնիոնային աղեր: Ստացված աղերի ջերմային քայքայումը հանգեցնում է համապատասխան լակտոնաթթուների ամիդների ստացման (աղյուսակներ 1 և 2):

THE RININ DECOMPOSITION OF SALTS OF 4-CARBOXY-5,6,6-THRYALKYL-3,6-DIHYDROPYRONES-2

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN, A. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

The interaction 4-carboxy-5,6,6-thryalkyl-3,6-dihydropyrone-2 with amines have been studied. The reaction products ammonium salts of 4-carboxy-5,6,6-thryalkyl-3,6-dihydropyrone-2 on thermic decomposition produce amides of the corresponding lactone-acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 578 (1973).

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ γ-ВАЛЕРОЛАКТАМОВ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1971

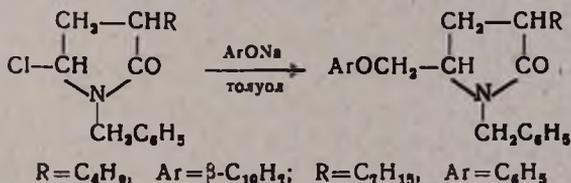
Взаимодействием α-алкил-δ-окси-γ-(N-бензил)валеролактамов с хлористым тио-
 нилом получены α-алкил-δ-хлор-γ-(N-бензил)валеролактамы, реакцией которых с фе-
 нолятами синтезированы α-алкил-δ-арокси-γ-(N-бензил)валеролактамы. Диазотирова-
 нием α-алкил-δ-арокси-γ-N-(β-аминоэтил)валеролактамов получены соответствующие
 N-(β-оксиэтил)валеролактамы. Щелочным гидролизом получены соответствующие
 N-замещенные-γ-аминовалериановые кислоты, а гидразинолизом α-бутил(изобутил)-δ-
 фталнимидо-γ-валеролактама — соответствующий δ-амино-γ-валеролактама.

Библ. ссылок 6.

Ранее нами была изучена реакция α-алкил-γ-валеролактонов с
 различными заместителями в δ-положении с первичными аминами
 [1—3] и диаминами [4, 5].

Настоящая работа посвящена некоторым превращениям α-алкил-δ-
 и N-замещенных γ-валеролактамов, полученных этой реакцией.

Из α-алкил-δ-окси-γ-валеролактамов с помощью хлористого тио-
 нила в среде абс. бензола нами получены α-алкил-δ-хлор-γ-(N-бензил)-
 валеролактамы, реакцией которых с фенолятами синтезированы α-ал-
 кил-δ-арокси-γ-(N-бензил)валеролактамы:

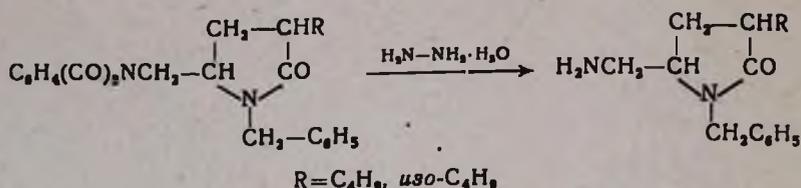


α-Алкил-δ-хлор-γ-(N-бензил)валеролактамы с малыми R пере-
 гоняются при высоких температурах и кристаллизуются после пере-
 гонки, а с большими R—сразу после удаления растворителя. Они
 идентичны лактамам, полученным взаимодействием соответствующих
 α-алкил-δ-арокси-γ-валеролактонов с бензиламином [2], и с заведомыми
 образцами не дают депрессии температуры плавления.

Для перевода γ-N-(β-аминоэтил)валеролактамов в γ-N-(β-окси-
 этил)валеролактамы нами подвергались диазотированию α-бутил-δ-(*м*-
 крезокси)- и α-амил-δ-фенокси-γ-валеролактамы при 0° с помощью
 нитрита натрия и соляной кислоты.

С целью получения аминалактамов интересно было изучить гидролиз α -алкил- δ -фталимидо- γ -валеролактамов гидразингидратом. Для проверки методики сначала была расщеплена гидразингидратом фталимидная группа α -бутил- δ -фталимидо- γ -валеролактона. Полученный хлоргидрат δ -аминолактона известен в литературе [6] как продукт расщепления фталимидной группы соляной кислотой. Полученные нами данные совпадают с литературными. Нейтрализацией 2 н раствором едкого натра не удалось выделить δ -аминолактон из-за его сильной гигроскопичности.

Образование α -алкил- δ -амино- γ -(N-бензил)валеролактамов происходит по следующей схеме:



Для установления структуры лактама и для синтеза N-замещенных аминокислот гидролиз лактамов осуществлен кипячением его с 3—5%-ным раствором щелочи. Полученные в результате гидролиза продукты—белые кристаллические вещества, хорошо перекристаллизовывающиеся из спирта. Наличие кислотной карбонильной группы установлено ИК спектроскопией (полоса поглощения в области 1750 см^{-1} .)

Экспериментальная часть

Взаимодействие α -этил- δ -окси- γ -(N-бензил)валеролактама с хлористым тиоилом. Смесь 0,02 моля α -этил- δ -окси- γ -(N-бензил)валеролактама, 0,02 моля хлористого тионила и 40 мл абс. бензола нагревается на водяной бане. Происходит бурное выделение хлористого водорода. Нагревание продолжается до прекращения выделения газа. Затем содержимое колбы промывается водой 3 раза, водный слой экстрагируется эфиром 2—3 раза, эфирные вытяжки присоединяются к органическому слою и высушиваются над сульфатом магния, после чего растворитель удаляется на водяной бане, а остаток перегоняется в вакууме. Собирается фракция, перегоняемая при $151^\circ/4 \text{ мм}$. Выход 2,75 г (54,6%); d_4^{20} 1,1194; n_D^{20} 1,5052; M_{R}^D 65,39, вычислено 65,67. Найдено %: С 66,81; Н 7,00; N 5,23; Cl 14,28. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClNO}$. Вычислено %: С 66,78; Н 7,15; N 5,56; Cl 14,11.

Аналогично из α -бутил- δ -окси- γ -(N-бензил)валеролактама получается α -бутил- δ -хлор- γ -(N-бензил)валеролактан, перегоняющийся при $185-187^\circ/8 \text{ мм}$ и сразу после перегонки закристаллизовывающийся. Т. пл. 55° , выход 2,92 г (55%). Найдено %: Cl 12,2; N 5,19. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClNO}$. Вычислено %: Cl 12,7; N 5,00.

Получение α -бутил- δ -(β -нафтокси)- γ -(N-бензил)валеролактама.

К этилату натрия, приготовленному из 0,04 г-ат металлического натрия в 50 мл абс. этанола, добавляется 0,04 моля β -нафтола. Смесь нагревается 1 час, затем спирт отгоняется, а к оставшемуся нафтoлату добавляется 50 мл абс. толуола и 0,04 моля α -бутил- δ -хлор- γ -(N-бензил)валеролактама. При перемешивании содержимое колбы нагревается 12 час. при температуре кипения толуола, затем реакционная смесь взбалтывается с небольшим количеством воды, водный слой отделяется, несколько раз экстрагируется эфиром, эфирные вытяжки присоединяются к органическому слою, все это промывается холодным 3%-ным раствором едкого натра, затем водой и высушивается над сухим сульфатом магния. Растворитель удаляется под уменьшенным давлением, остаток закристаллизовывается. Полученный α -бутил- δ -(β -нафтокси)- γ -(N-бензил)валеролактама перекристаллизовывается из петролейного эфира. Т. пл. 110°, выход 7,54 г (48,7%). Найдено %: N 3,83. $C_{28}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 3,61.

Аналогично получен α -гептил- δ -фенокси- γ -(N-бензил)валеролактама взаимодействием α -гептил- δ -хлор- γ -(N-бензил)валеролактама с фенолом. Т. пл. 80°. Найдено %: N 3,69. $C_{25}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 3,78.

Диазотирование α -бутил- δ -(m -крезокси)- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактама. Смесь 1,5 г α -бутил- δ -(m -крезокси)- γ -(N- β -аминоэтил)валеролактама и 10 мл 10%-ной соляной кислоты охлаждается до 0° и к холодной смеси по каплям добавляется 1,5 мл насыщенного раствора нитрита натрия. Затем смесь нагревается до прекращения выделения азота. Кристаллы, выделившиеся на поверхности медленно остывшей жидкости, отделяются от маточного раствора фильтрованием и перекристаллизовываются из спирта. Т. пл. 88° совпадает с т. пл. α -бутил- δ -(m -крезокси)- γ -N-(β -оксиэтил)валеролактама. Проба смешения с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления. Найдено %: N 4,29. $C_{18}H_{27}O_3N$. Вычислено %: N 4,59.

Аналогично из α -амин- δ -фенокси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактама получен α -амил- δ -фенокси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактама с т. пл. 85° (из толуола или спирта). Найдено %: N 4,52. $C_{18}H_{27}O_3N$. Вычислено %: N 4,59.

Гидролиз α -бутил- δ -(β -нафтокси)- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактама. Смесь 0,01 моля α -бутил- δ -(β -нафтокси)- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактама и 25 мл 3%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании нагревается в течение 3 час. Затем содержимое колбы подкисляется избытком соляной кислоты, при этом выделяются белые кристаллы, которые перекристаллизовываются из спирта. Солянокислая α -бутил- δ -(γ -нафтокси)- γ -N-(β -аминоэтил)аминовалериановая кислота плавится при 122° (из спирта). Выход 63,2%. Найдено %: C 63,31; H 8,03; N 7,14; Cl 9,37. $C_{21}H_{23}O_3N_2Cl$. Вычислено %: C 63,55; H 8,32; N 7,06; Cl 8,90.

Аналогично проводится гидролиз α -децил- δ -окси- γ -(N-бензил)валеролактама. После окончания реакции содержимое колбы подкис-

ляется эквивалентным количеством соляной кислоты. Полученные белые кристаллы α -децил- δ -окси- γ -(N-бензил)аминовалериановой кислоты перекристаллизовываются из спирта. Т. пл. 134° , выход 2,32 г (63,9%). Найдено %: С 72,65; Н 9,94; N 3,86. $C_{23}H_{37}O_2N$. Вычислено %: С 72,3; Н 10,08; N 3,60.

Гидразинолиз α -бутил- δ -фталимида- γ -валеролактона. Смесь 70 мл метанола 0,15 моля α -бутил- δ -фталимида- γ -валеролактона и 0,15 моля гидразингидрата нагревается в течение 2 час., добавляется 20 мл воды, затем удаляется метанол под уменьшенным давлением. К остатку добавляется 20 мл конц. соляной кислоты, и смесь нагревается с обратным холодильником 1 час. Образовавшийся осадок фталгидразида отфильтровывается. Вода и следы метанола удаляются из фильтрата отгонкой под уменьшенным давлением. В колбе остается кристаллическая масса, представляющая собой гидрохлорид α -бутил- δ -амино- γ -валеролактона. Выход 88,1%. Т. пл. 157° . Найдено %: С 51,99; Н 8,29; N 6,37; Cl 17,38. $C_9H_{18}O_2NCl_2$. Вычислено %: С 52,04; Н 8,67; N 6,73; Cl 17,10.

Гидразинолиз α -изобутил- δ -фталимида- γ -(N-бензил)валеролактама проводится аналогично. К полученному гидрохлориду α -изобутил- δ -амино- γ -(N-бензил)валеролактама добавляется 2 н раствор едкого натра. Полученные кристаллы промываются водой и перекристаллизовываются из спирта. Т. пл. α -изобутил- δ -амино- γ -(N-бензил)валеролактама 209° , выход 3,7 г (94,4%). Найдено %: С 70,51; Н 9,13; N 10,48. $C_{16}H_{24}ON_2$. Вычислено %: С 70,38; Н 9,23; N 10,70.

Аналогично получен α -бутил- δ -амино- γ -(N-бензил)валеролактама из α -бутил- δ -фталимида- γ -(N-бензил)валеролактама с выходом 2,8 г (72,8%). Т. пл. 203° . Найдено %: С 70,49; Н 9,36; N 10,96. $C_{16}H_{24}ON$. Вычислено %: С 70,38; Н 9,23; N 10,70.

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ γ -ՎԱԼԵՐԱԼԱԿՏԱՄԵՆՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Հ. Բ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Նախկինում մենք ուսումնասիրել ենք տեղակալված γ -վալերալակտոնների ռեակցիան առաջնային մոնո- և դիամինների հետ: Ներկա աշխատանքը նվիրված է արդ ռեակցիայով ստացված γ -լակտամների մի քանի փոխարկումներին:

α -Ալկիլ- δ -օքսի- γ -(N-բենզիլ)վալերալակտամները թիոնիլի քլորիդի հետ առաջացրել են համապատասխան α -ալկիլ- δ -քլոր- γ -(N-բենզիլ) վալերալակտամներ, որոնք ֆենոլատների հետ տվել են համապատասխան լակտոնից և բենզիլամինից ստացված լակտամների հետ նույնական α -ալկիլ- δ -արօքսի- γ -(N-բենզիլ)վալերալակտամներ:

α -Ալկիլ- δ -արօքսի- γ -N-(β -ամինաէթիլ)վալերալակտամները դիազոտացման ռեակցիայով փոխարկվել են γ -N-(β -օքսիէթիլ)վալերալակտամների,

որոնք նույնական են համապատասխան լակտոններից և մոնոէթանոլամիդներից ստացված լակտամների հետ:

Հիմնալին հիդրոլիզով լակտամներից ստացվել են N-տեղակալված γ -ամինալակտիդանաթթուներ, իսկ α -բուտիլ- δ -ֆթալիմիդա- γ -վալերալակտոնի և α -բուտիլ-(իզոբուտիլ)- δ -ֆթալիմիդա- γ -(N-բենզիլ) վալերալակտամի հիդրազինոլիզով՝ համապատասխան δ -ամինալակտոն և δ -ամինալակտամ:

SOME REACTIONS OF THE SUBSTITUTED γ -VALEROLACTAMS

H. B. ARSENIAN, S. V. ARAKELIAN and M. T. DANGHIAN

Chlorination, arylation, diazotization and some other reactions of α -alkyl- δ -, N-substituted- γ -valerolactams have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 42 (1970).
2. С. В. Аракелян, Г. Б. Арсенян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 152 (1970).
3. Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, Г. А. Мартиросян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 391 (1970).
4. Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 390 (1970).
5. С. В. Аракелян, Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 121 (1970).
6. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян, Арм. хим. ж., 22, 322 (1969).

МНОГОЯДЕРНЫЕ КЕТОНЫ

XIII. СТЕРЕОМЕРНЫЕ 3-КЕТО-9Н-1,2,3,4,4а,9а-ГЕКСАГИДРОФЛУОРЕНЫ

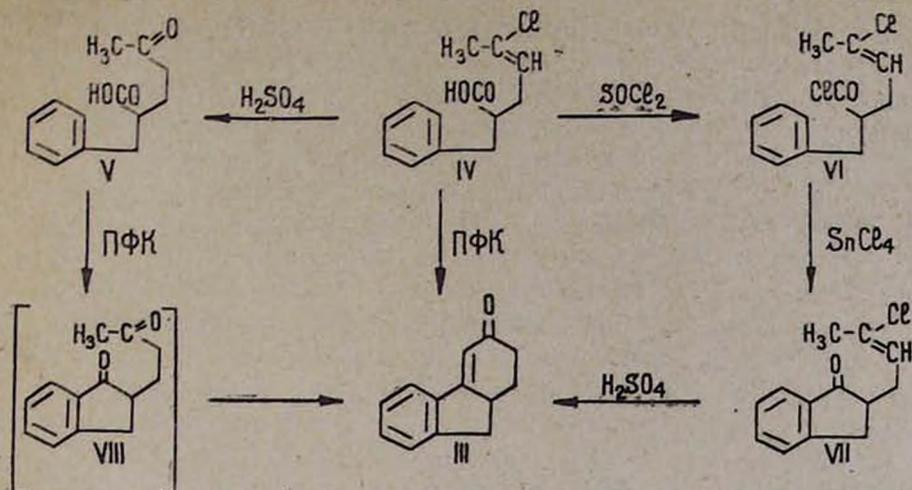
А. П. БОЯХЧЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 2 II 1973

Описан синтез *цис*-(I) и *транс*-(II) 3-кето-9Н-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуоренов.
Библ. ссылок 7.

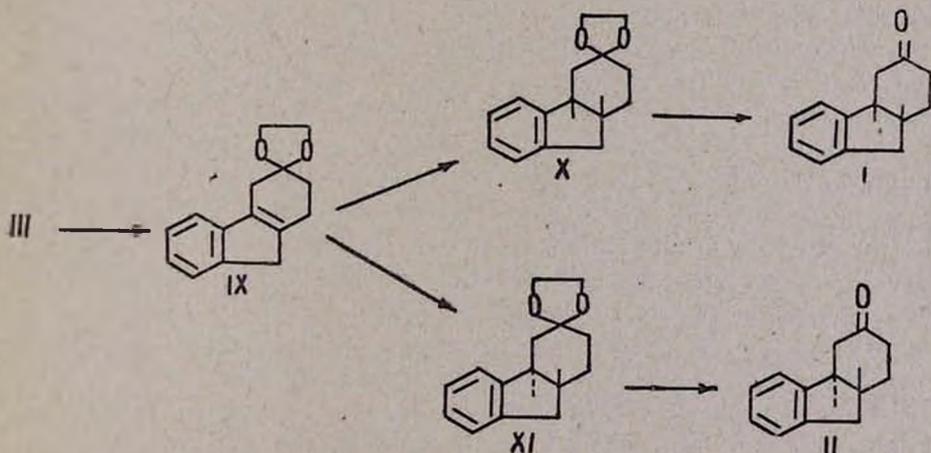
В ходе работ по синтезу и изучению трициклических азепинов углеродного строения в качестве исходных веществ необходимы стереомерные 3-кето-9Н-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорены (I, II). Было решено получить эти соединения из соответствующего ненасыщенного кетона—3-кето-9Н-1,2,3,9а-тетрагидрофлуорена (III). Кетон III был описан ранее [1,2], однако многостадийность описанных синтезов и довольно низкие выходы в некоторых стадиях побудили нас искать новые пути получения этого малодоступного продукта. Вначале была сделана попытка получить этот кетон путем сернокислотного гидролиза и двойной циклизации [3] α -(3-хлоркротил)- β -фенилпропионовой кислоты (IV) [4]. Однако вопреки ожиданиям, в условиях реакции (гидролиз производился серной кислотой уд. веса 1,8, с подогревом при 60—80°) получить сколько-нибудь заметные количества продукта нам не удалось; при непродолжительном нагревании было выделено некоторое количество (30—50%) кислого продукта, не содержащего хлора. При повышении температуры до 100—120° и более продолжительном нагревании происходило полное сульфирование. Применение же более разбавленной кислоты (уд. веса 1,74—1,78) приводило только к образованию α -(3-кетобутил)- β -фенилпропионовой кислоты (V) [4] с выходом 75—80%. Следовательно, серная кислота в качестве циклизующего агента в данном случае неприменима, т. к. замыкание пятичленного кольца требует, по-видимому, более высоких температур, при которых происходит сульфирование.



Замыкание пятичленного цикла было проведено внутримолекулярным ацилированием хлорангидрида VI кислоты IV хлорным оловом в бензоле. 1-Кето-2-(3'-хлоркритил)-2,3-дигидринден (VII) получен с выходом 40%. Сернокислотный гидролиз в мягких условиях привел к получению ненасыщенного кетона III с выходом 70%.

В качестве циклизующего агента для получения кетона III из кетокислоты V была использована полифосфорная кислота. Поскольку 1,5-дикетоны, как известно, легко циклизуются в кислых средах [5], продуктом реакции оказался не промежуточный 1-кето-2-(3'-кетобутил)-2,3-дигидринден (VIII), а искомый кетон III.

Наиболее удобным методом получения 3-кето-9H-1,2,3,9a-тетрагидрофлуорена III является, по-видимому, гидролиз и двойная последовательная циклизация, происходящие в одну стадию, α -(3-хлоркритил)- β -фенилпропионовой кислоты IV под действием полифосфорной кислоты. Нагревание исходной кислоты с полифосфорной кислотой при 90—120° приводит к образованию кетона III с выходом в 70%. *цис*-I и *транс*-II 3-кето-9H-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрофлуорены получены стереонаправленным синтезом из кетона III по следующей схеме:



Известно, что катализируемое *n*-толуолсульфоокислотой образование этиленкеталей циклических α,β -ненасыщенных кетонов типа окталона-2 сопровождается миграцией двойной связи в эндоциклическое β,γ -положение при наличии в реакционной смеси заметных количеств катализатора (более 0,005 г *n*-толуолсульфоокислоты на 1 г исходного кетона) [6,7]. Миграция двойной связи при образовании кетала IX в положение 4а—9а подтверждена сравнением ПМР спектров соединений III и IX. В спектре кетала IX отсутствует сигнал олефинового протона, имевшийся в спектре кетона III (δ 6,1 м. д.).

Гидрирование кетала IX в присутствии 5%-ного катализатора Pd/C при комнатной температуре и атмосферном давлении привело к насыщенному кеталю X с *цис*-сочленением колец B и C, а восстановление того же кетала натрием в бутиловом спирте с последующим кипячением в щелочном растворе дало также индивидуальный *транс*-кеталь XI. Чистота полученных продуктов подтверждена тонкослойной и газожидкостной хроматографией. Гидролиз кеталей X и XI привел к образованию *цис*-I и *транс*-II кетонов соответственно. Кетоны охарактеризованы в виде семикарбазонов.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на аппарате «Varian A-60». ГЖХ проведена на колонке длиной 100 см, диаметром 3 мм, фаза—апизон L на целите 545, скорость гелия 60—70 мл/мин, т. колонки 230°. ТСХ проведена на окиси алюминия, растворители—хлороформ: спирт, 9:1.

Хлорангидрид α -(3-хлоркротил)- β -фенилпропионовой кислоты (VI). К 65 г (0,27 моля) кислоты IV [3] при перемешивании прибавлено 47,6 г (0,4 моля) хлористого тионила. Перемешивание продолжалось 3 часа, затем избыток хлористого тионила удален, а остаток перегнан в вакууме при 167—169°/3 мм. Получено 61,4 г (87,7%) желтоватого масла с характерным запахом; n_D^{20} 1,5318; d_4^{20} 1,1548; MR_D найдено 68,983, вычислено 68,280. Найдено %: С 61,24; Н 5,64; Cl 27,84. $C_{13}H_{14}OCl_2$. Вычислено %: С 60,70; Н 5,44; Cl 27,62.

1-Кето-2-(3'-хлоркротил)-2,3-дигидринден (VII). К раствору 25,7 г (0,1 моля) хлорангидрида VI в 100 мл абс. бензола при охлаждении и перемешивании прибавлен раствор 117,3 г (0,45 моля) хлорного олова в 300 мл того же растворителя. После непродолжительного стояния при комнатной температуре смесь умеренно кипятилась 6 час. Потемневший раствор разложен водой и несколько раз промыт разбавленной соляной кислотой, затем разбавленной щелочью и водой и высушен. Оставшееся после отгонки бензола масло перегнано в вакууме при 170—175°/3 мм. Получено 8,6 г (40%) вещества; n_D^{20} 1,5690; d_4^{20} 1,1542; MR_D найдено 62,640, вычислено 60,840. Найдено %: С 70,51; Н 6,44; Cl 16,38. $C_{12}H_{12}OCl$. Вычислено %: С 70,74; Н 5,89; Cl 16,09.

3-Кето-9Н-1,2,3,9а-тетрагидрофлуорен (III). а) К 6,5 г (0,02 моля) хлоркротилиндапона VII при охлаждении и перемешивании прибавлено 40 мл серной кислоты уд. веса 1,74. Смесь оставлена при комнатной температуре на ночь, затем слита на лед. Выделившееся масло экстрагировано эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, перегнано в вакууме при 175—177°/3 мм. Получено 3,8 г (70%) вещества, закристаллизовавшегося при стоянии. Т. пл. 100—101°, что соответствует литературным данным [1].

б) К нагретой до 120° полифосфорной кислоте (60 г) при перемешивании прибавлено 8 г (0,036 моля) кетокислоты V [3]. Смесь нагревалась при этой температуре 45 мин., затем была слита на лед. Осевшие кристаллы экстрагированы эфиром, эфирный раствор промыт 5%-ным раствором едкого натра, водой и высушен. После отгонки растворителя масло закристаллизовалось. Получено 4 г (60,6%) кетона III, т. пл. 99—100°.

в) К 120 г нагретой до 70° полифосфорной кислоты при перемешивании прибавлено 15 г (0,06 моля) кислоты IV. Смесь перемешивалась при этой температуре 10—15 мин., в течение которых наблюдалось бурное выделение хлористого водорода. Смесь нагревалась еще 2 часа при 120°, затем была слита на лед. Обработкой, описанной выше, получено 8 г (70%) слегка желтоватых кристаллов, плавящихся при 100—101° (гексан). R_f 0,76. При ГЖХ один пик. ИК спектр: ν 1600 (бенз. ядро), 1615 (C=C, сопр.), 1645 cm^{-1} (CO, сопр.). ПМР спектр (CCl₄, ГМДС): δ 7,6—7,0 (4H, аром. протоны, мультиплет), 6,1 (1H, олефиновый протон, дублет, $J=3$ гц), 3,3—1,2 м. д. (7H, при C-1, C-2, C-9 и C-9а, мультиплет). Найдено %: C 84,56; H 6,36 C₁₃H₁₂O. Вычислено %: C 84,79; H 6,52.

Семикарбазон (из этанола), т. пл. 236—237°. В литературе т. пл. 235° [1]. Найдено %: N 17,34. C₁₄H₁₆N₂O. Вычислено %: N 17,36.

Этиленкеталь 3-кето-9Н-1,2,3,9а-тетрагидрофлуорена (IX). Смесь 10,1 г (0,055 моля) кетона III, 10 мл этиленгликоля, 1 г *n*-толуолсульфонокислоты и 150 мл абс. бензола кипятилась с водоотделителем 48 час., затем обработана разбавленным раствором щелочи. Бензольный слой отделен, промыт водой и высушен. После отгонки растворителя вещество перегнано в вакууме при 198—200°/4 мм. Получено 9 г (72%) вязкого прозрачного масла; n_D^{20} 1,5808; d_4^{20} 1,1565. M_{R_D} найдено 65,767, вычислено 64,088. При стоянии в холодильнике вещество закристаллизовалось, т. пл. 54° (метанол). R_f 0,80. При ГЖХ один пик. ПМР спектр (CCl₄, ГМДС): δ 7,2—6,8 (4H, аром. протоны, мультиплет), 3,8 (4H, протоны диоксоланового кольца, синглет), 3,0 (2H, при C-4, синглет), 2,47 и 1,73 м. д. (6H, при C-1, C-2 и C-9, два триплета). Найдено %: C 78,75; H 6,77. C₁₃H₁₆O₂. Вычислено %: C 78,94; H 7,01.

Этиленкеталь цис-3-кето-9Н-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорена (X). Гидрированием 6 г (0,026 моля) кетала IX, растворенного в 60 мл этилацетата, в присутствии 3 г 5%-ного Pd/C получено 5,5 г (90,9%) цис-кетала X в виде белого кристаллического вещества, плавящегося при 62°

(гексан). R_f 0,64. При ГЖХ один пик. Найдено %: С 78,06; Н 7,69. $C_{15}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 78,26; Н 7,82.

Этиленкеталь транс-3-кетон-9Н-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорена (XI). Раствор 6,84 г (0,03 моля) кетала IX в 250 мл *n*-бутилового спирта доведен до кипения и к нему постепенно прибавлено 20,7 г (0,9 г-ат) натрия. Загустевшая масса нагревалась еще 2 часа при 150°, затем бутиловый спирт отогнан с паром. Остаток обработан эфиром. Получено 5,6 г (81%) светложелтого масла, перегнавшегося при 178—179°/2 мм; n_D^{20} 1,5653; d_4^{20} 1,1572; M_{RD} найдено 63,887, вычислено 64,655, R_f 0,87. При ГЖХ один пик. Найдено %: С 78,13; Н 7,98. $C_{15}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 78,26; Н 7,82.

цис-3-Кето-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорен (I). К раствору 5,5 г (0,024 моля) кетала X в 30 мл метанола прибавлено 7 мл 3 *n* соляной кислоты и смесь кипятилась в течение часа. Метанол частично отогнан, остаток слит на воду и обработан эфиром. Получено 3 г (70%) вещества, перегнавшегося при 150—152°/3 мм и закристаллизовавшегося при растирании с петролейным эфиром. Т. пл. 30°, в литературе [1], дана т. кип. 142—144°/1,3 мм. R_f 0,49. При ГЖХ один пик. ИК спектр: ν 1610 (бенз. ядро), 1715 cm^{-1} (СО, кетон). Найдено %: С 84,03; Н 7,83. $C_{12}H_{14}O$. Вычислено %: С 83,87; Н 7,52.

Семикарбазон (из этанола), т. пл. 220—221°. Найдено %: N 16,95. $C_{14}H_{17}N_3O$. Вычислено %: N 17,28.

транс-3-Кето-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорен (II). Описанным выше способом из 5 г (0,02 моля) кетала XI получено 2,8 г (70%) *транс*-кетона II, плавящегося при 93° (гексан). R_f 0,54. При ГЖХ один пик. ИК спектр: ν 1615 (бенз. ядро), 1730 cm^{-1} (СО, кетон). Найдено %: С 84,15; Н 7,60. $C_{13}H_{14}O$. Вычислено %: С 83,87; Н 7,53.

Семикарбазон (из этанола), т. пл. 203°. Найдено %: N 17,36. $C_{14}H_{17}N_3O$. Вычислено %: N 17,28.

ԱՍԶՄԱԿՈՐԻՉ ԿԵՏՈՆՆԵՐ

XIII. ՍՏԵՐԵՈՄԵՐ 3-ԿԵՏՈ-9Մ-1, 2, 3, 4, 4а, 9а-ՀԵՔՍԱՀԻԳՐՈՅԼՈՒՈՐԵՆՆԵՐ

Ա. Փ. ԲՈՑԱԿՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Տ. ԹԱՐԵՎՈՍՅԱՆ

Նկարագրված է ցիս- և տրանս-3-կետո-9Н-1, 2, 3, 4, 4а, 9а-հեքսահիդրոֆլուորենների սինթեզ համապատասխան շահագեցած 3-կետո-9Н-1, 2, 3, 9а-տետրահիդրոֆլուորենից: Վերջինիս ստացման համար մշակված է նոր եղանակ:

POLYCYCLIC KETONES

XIII. STEREOMERIC 3-KETO-9H-1,2,3,4,4a,9a-HEXAHYDROFLUORENES

A. P. BOYAKHCHIAN, L. L. HOVHANNISSIAN and G. T. TATEVOSSIAN

A new method for the synthesis of 3-keto-9H-1,2,3,9a-tetrahydrofluorenes has been developed. The latter has been used for the preparation of *cis*- and *trans*-3-keto-9H-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrofluorenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. H. Harradence, F. Lions, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 72, 284 (1939).
2. H. T. Nagasawa, H. R. Gutman, J. Med. Chem., 9 (5) 719 (1966).
3. Г. Т. Татевосян, А. Г. Вардамян, ДАН АН Арм. ССР, 1946, 71.
4. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ, 17, 975 (1947).
5. R. G. Fargher, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 105, 1353 (1914).
6. J. W. Cornforth, O. Kauder, J. E. Pice, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1955, 3348.
7. J. W. Dean, R. G. Christlansen, J. Org. Chem., 28, 2110 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXIX. 1,3-бис-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)БАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ

М. А. ҚАЛДРИҚЯН, Н. А. НЕРСЕСЯН и А. А. АРОЯН

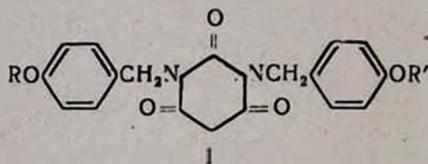
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 VII 1972

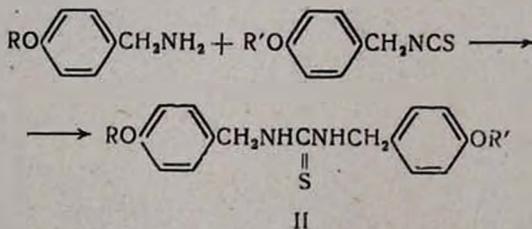
Взаимодействием *n*-алкоксибензиламинов с *n*-алкоксибензилизотиоцианатами синтезированы двузамещенные тиомочевинны, которые не удалось конденсировать с малоновой кислотой или малоновым эфиром в 1,3-дизамещенные барбитуровые кислоты. Последние получены алкилированием барбитуровой кислоты *n*-алкоксибензилхлоридами в ДМФ в присутствии гидрида лития.

Табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее нами было описано получение 1-замещенных тиобарбитуровых и барбитуровых кислот [1]. Настоящее сообщение посвящено синтезу 1,3-дизамещенных барбитуровых кислот (I).



Нами изучен один из возможных путей синтеза I, заключающийся в непосредственной циклизации *N,N'*-дизамещенных тиомочевин (II) с малоновым эфиром с последующим окислением тиольной группы перекисью водорода. Необходимые *N,N'*-ди-(*n*-алкоксибензил)тиомочевинны получены нагреванием *n*-алкоксибензиламинов с *n*-алкоксибензилизотиоцианатами в среде абс. этанола.

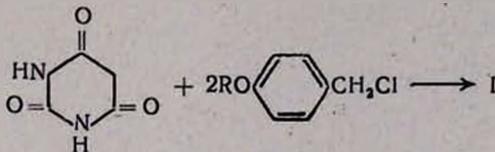


Тиомочевинны II могут представлять также самостоятельный интерес для испытания их антибактериальных свойств.

В литературе встречаются противоречивые данные о циклизации ди-замещенных мочевины или тиомочевины с малоновым эфиром. По данным работы [2] взаимодействие малонового эфира с дизамещенной мочевиной или тиомочевиной не приводит к производным 1,3-замещенной барбитуровой кислоты. Позднее сообщалось [3], что подобная циклизация с низкими выходами происходит при более высоких температурах (140—150°).

Однако наши опыты показали, что *N,N'*-ди-(*n*-алкоксибензил)тиомочевины не циклизуются с малоновым эфиром и при высоких температурах. Попытки провести циклизацию замещенных тиомочевины II с малоновой кислотой в присутствии хлористого ацетила, как это описано Бюхи и др. для получения 1,3-дифенилтиобарбитуровой кислоты [4], также не увенчались успехом.

Безуспешные результаты непосредственной циклизации побудили нас избрать другой путь—прямое алкилирование барбитуровой кислоты. В качестве алкилирующих агентов использованы *n*-алкоксибензилхлориды. При 7-часовом нагревании эквимольных количеств барбитуровой кислоты, *n*-алкоксибензилхлорида и гидрида лития в ДМФ удалось выделить с 15—20% выходами кристаллические продукты, представляющие собой 1,3-бис-(*n*-алкоксибензил)барбитуровые кислоты.



Изменение соотношения барбитуровой кислоты, алкоксибензилхлорида и гидрида лития (1:2:2) повышает выход I до 40—52%.

Согласно данным Беккера [5], при алкилировании урацилов в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии сухого поташа с реагентами в соотношении 1:2 получаются моно-*N'*-замещенные урацилы. Применение аналогичных условий для барбитуровой кислоты приводило не к моно-, а к ди-*N*-замещенным барбитуровым кислотам. По-видимому, в этом ряду также, как и при алкилировании фенобарбитала хлорметиловым эфиром [6], монозамещенная барбитуровая кислота реагирует быстрее, чем незамещенная.

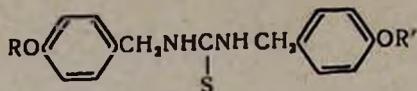
Экспериментальная часть

N,N'-ди-(*n*-Алкоксибензил)тиомочевины. Смесь 0,1 моля *n*-алкоксибензиламина и 0,1 моля *n*-алкоксибензилизотиоцианата в 30 мл спирта нагревают на водяной бане в течение 6—8 час. Фильтруют кристаллы, промывают спиртом и перекристаллизовывают из ацетона (табл. 1).

1,3-бис-(*n*-Алкоксибензил)барбитуровые кислоты. К раствору 3,2 г (0,025 моля) барбитуровой кислоты в 30 мл диметилформамида прибавляют 0,4 г (0,05 моля) гидрида лития и перемешивают 30 мин. Затем

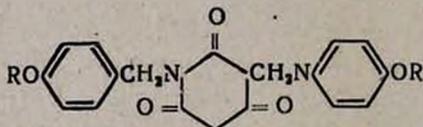
прибавляют 0,05 моля *p*-алкоксибензилхлорида и нагревают 6—7 час. при 100°. Реакционную смесь вливают в стакан со льдом и оставляют на ночь в холодильнике. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	77,2	135—136	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	8,54	8,85	10,00	10,13
CH ₃	C ₂ H ₅	76,5	118—119	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	8,80	8,74	9,72	10,00
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	72,4	106—107	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	8,14	8,13	9,25	9,31
CH ₃	C ₄ H ₉	50,6	122—123	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	7,93	7,81	9,10	8,94
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65,6	116—117	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	7,92	8,13	9,40	9,31
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	62,5	119—120	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	7,86	7,81	9,27	8,94
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	52,8	111—112	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂ S	7,14	7,52	8,87	8,60
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	56,7	113—114	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂ S	7,36	7,52	8,47	8,60
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	54,2	110—111	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂ S	7,72	7,52	8,37	8,60
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	51,6	122—124	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₂ S	7,45	7,24	8,36	8,29
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	50,8	119—120	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₂ S	7,26	6,99	7,67	8,00

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	54,0	245—247	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	65,32	65,20	5,47	5,74	7,87	7,60
C ₂ H ₅	50,0	213—215	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	67,01	66,65	6,39	6,10	7,31	7,06
C ₃ H ₇	45,5	150—152	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	67,59	67,90	6,74	6,64	6,67	6,59
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	42,5	140—142	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	68,00	67,90	6,54	6,64	6,71	6,59
C ₄ H ₉	40,1	205—206	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₃	68,86	69,00	7,54	7,12	5,88	6,19
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	40,0	172—173	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₃	69,18	69,00	7,36	7,12	6,54	6,19

Алкилирование барбитуровой кислоты в ДМСО. Смесь 3,2 г (0,025 моля) барбитуровой кислоты, 7,2 г (0,05 моля) *p*-метоксибензилхлорида, 6,9 г (0,05 моля) безводного поташа в 50 мл диметилсульфоксида нагревают при 80° в течение 20 час. Содержимое колбы вливают в стакан со льдом. Отфильтровывают гигроскопичные кристаллы (которые не удалось идентифицировать). Фильтрат подкисляют 5%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившиеся желтоватые кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,3-бис-(*p*-метоксибарбитуровой)кислоты 1,5 г (16%), т. пл. 245—247°. Найдено %: С 65,33; Н 5,82; N 7,54. $C_{20}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: С 65,21; Н 5,43; N 7,60. Проба смешения I ($R=CH_3$), полученного двумя способами, не дает депрессии температуры плавления.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXIX. 1,3-ԲԻՍ-(*p*-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ) ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԲՐՈՒՆԵՐ

Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ն. Հ. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ալ-Ալկօքսիբենզիլամինների և ալ-Ալկօքսիբենզիլիզոթիոցիանատների փոխազդմամբ սինթեզված են N' , N^3 -երկտեղակալված թիոմիզանյութեր, որոնց շի հաջողվել կոնդենսել մալոնաթթվի կամ նրա էսթերի հետ 1,3-բիս-(ալ-Ալկօքսիբենզիլ) բարբիտուրաթթուներ ստանալու նպատակով: Վերջիններիս սինթեզը իրականացվել է լիթիումի հիդրիդի ներկայությամբ բարբիտուրաթթվի ալկիլումով:

PYRIMIDYNE DERIVATIVES

XXIX. 1,3-bis-(*p*-ALKOXYBENZYL)BARBITURIC ACIDS

M. A. KALDRIKIAN, N. A. NERSESSIAN and A. H. HAROYAN

The synthesis of N' , N^3 -disubstituted thioureas and 1,3-bis-(*p*-alkoxybenzyl)barbituric acids has been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 913 (1971).
2. Н. В. Кошкин, ЖОХ, 6, 1460 (1935).
3. A. J. Vazakas, W. W. Bennetts, Jr., J. Med. Chem., 7, 342 (1964).
4. J. Büchl, H. Braunschweiger, M. Kira, H. Zauner, Helv. Chim. Acta, 49, 2337 (1966)*
5. B. R. Baker, G. B. Chheda, J. Pharm. Sci., 54, 25 (1965).
6. C. M. Samour, J. F. Reinhard, J. A. Vida, J. Med. Chem., 14, 187 (1971).

УДК 542.91+547.317.8+678.745.2

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМИНОВ С ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ

Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН, И. С. ЦАТУРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

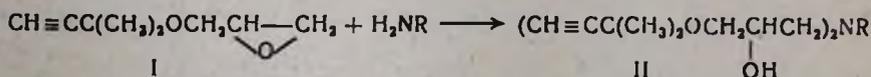
Поступило 12 IV 1972

На основе глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола синтезирован ряд α,ω -диацетиленовых аминов (II) и осуществлена их окислительная дегидрополиконденсация. Показано, что синтезированные амины, в отличие от дипропаргиловых, образуют растворимые плавкие полиамины с диацетиленовыми группировками в главной цепи.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

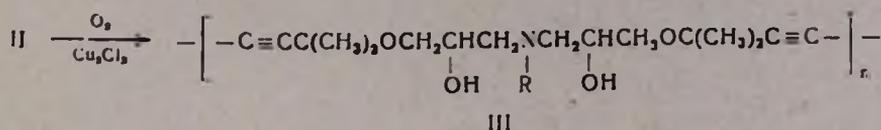
По литературным данным ацетиленовые полиамины, полученные окислительной дегидрополиконденсацией N,N-дипропаргиловых аминов, содержат значительные количества (3—9%) остаточной меди, неплавки и нерастворимы [1], что авторы объясняют комплексообразованием между катализатором реакции (Cu_2Cl_2) и ацетиленовой или аминной группами элементарных звеньев полимеров.

Ранее нами было показано, что диацетиленовые соединения с концевыми третичными ацетиленовыми группами, в отличие от дипропаргиловых производных, при окислительном сочетании образуют исключительно растворимые плавкие полимеры [2]. Представлялось интересным изучение окислительной дегидрополиконденсации α,ω -диацетиленовых аминов с третичными ацетиленовыми группировками. Амины такого строения синтезированы нами взаимодействием глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола (I) [3] с первичными аминами и аммиаком. В случае водных первичных аминов при 2-кратном избытке эфира I диацетиленовые амины II получают с выходами, превышающими 80% (табл. 1).



С водным аммиаком эфир I образует смесь первичного, вторичного (II, R=H) и третичного аминов. Для нахождения оптимальных условий синтеза мономерного диацетиленового амина (II, R=H) варьировалось соотношение исходных компонентов и найдено, что максимальный выход (табл. 2) целевого продукта получается при 3—4-кратном избытке аммиака.

Окислительную дегидрополиконденсацию проводили в пиридиновом растворе в присутствии кислорода и однохлористой меди при 70° по схеме:



Полученные полимеры выделялись осаждением из реакционной смеси разбавленной водной щелочью и очищались повторным переосаждением из подкисленных (HCl) водных растворов аммиаком. Диацетиленовые полиамины после высушивания представляют собой коричневые порошки, растворимые в ацетоне, бензоле и диметилформамиде и не содержат остаточной меди. Выходы и некоторые физико-химические характеристики приведены в табл. 3. Небольшая глубина поликонденсации (~40%), по-видимому, связана с малой скоростью окислительного сочетания α,ω -диацетиленовых аминов, а также с возможными потерями при выделении и очищении полимеров. Как видно из табл. 3, с увеличением алкильного заместителя у атома азота мономеров (II) закономерно уменьшаются как молекулярные веса $[\eta]$, так и температура стеклования (T_c) образующихся полимеров. Интересно, что полимер, полученный из вторичного диацетиленового амина (II, R=H), при малом значении $[\eta]=0,06$ имеет сравнительно высокую температуру стеклования, что можно объяснить наличием межмолекулярных водородных связей в полимерной цепи (N...H).

Как и следовало ожидать, триацетиленовый амин [II, R=CH₂CHNCH₂OC(CH₃)₂C≡CH] при окислительной дегидрополиконденсации образует трехмерный нерастворимый полимер. И в этом случае, когда затруднено очищение последнего, удалось выделить продукт поликонденсации без следов меди.

Синтезированные диацетиленовые полиамины были превращены в соответствующие гидрохлориды, растворимые в воде и проявляющие полиэлектролитные свойства.

Экспериментальная часть

Реакция глицидилового эфира диметилэтилкарбинола (I) с первичными аминами. К 0,1 молю эфира I, охлажденного ледяной водой, добавляли 0,05 моля первичного амина в виде 25%-ного водного раствора и смесь перемешивали в течение 7 час. с постоянным повышением температуры до 60°. После удаления воды под уменьшенным давлением остаток подвергали фракционной перегонке в вакууме. Таким образом из метил-, этил-, пропил- и бутиламинов были получены N-метил-, N-этил-, N-пропил- и N-бутил-ди-(3-диметилэтилметокси-2-оксипропил) амины,

выходы, физико-химические свойства и анализы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

[CH≡CC(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂] _n NR									
R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	86,7	138	C ₁₇ H ₂₉ O ₄ N	1,4715	1,0017	86,98	86,98	4,75	4,50
C ₂ H ₅	87,9	144	C ₁₈ H ₃₁ O ₄ N	1,4700	0,9927	91,47	91,60	4,28	4,30
C ₃ H ₇	86,6	149	C ₁₉ H ₃₃ O ₄ N	1,4695	0,9831	96,26	96,21	4,40	4,13
C ₄ H ₉	82,0	156	C ₂₀ H ₃₅ O ₄ N	1,4661	0,9752	100,42	100,83	3,80	3,96

Реакция эфира I с аммиаком. Смесь 0,05 моля эфира I и водного аммиака (~15%), охлажденную ледяной водой, перемешивали при 0—20° в течение 6 час. При разгонке реакционной смеси в вакууме получили 3-диметилэтинилметокси-2-оксипропиламин с т. кип. 78°/1 мм; n_D²⁰ 1,4710; d₄²⁰ 1,0051. Найдено: MR_D 43,70; % N 8,79. C₈H₁₅O₂N. Вычислено: MR_D 47,73; % N 8,91. Пикрат плавится при 124° (из воды). ди-(3-Диметилэтинилметокси-2-оксипропил)амин с т. кип. 140—142°/1 мм, т. пл. 81° (из n-гексана). Найдено %: N 4,73. C₁₆H₂₇O₄N. Вычислено %: N 4,71. три-(3-Диметилэтинилметокси-2-оксипропил)амин с т. кип. 219—220°/1 мм; n_D²⁰ 1,4810; d₄²⁰ 1,0374. Найдено: MR_D 120,04; % N 3,49. C₂₄H₃₉O₆N. Вычислено: MR_D 120,47; % N 3,20.

Выходы этих продуктов в зависимости от соотношения исходных компонентов (NH₃: эфир I) приведены в табл. 2.

Таблица 2

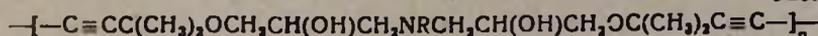
Зависимость выхода
[CH≡CC(CH₃)₂OCH₂CH(OH)CH₂]_nNH_{3-n}
от NH₃:эфир I

Мол. соотношение NH ₃ :эфир I	В ы х о д, %		
	n=1	n=2	n=3
1:2	—	17,5	74,2
1:1	—	27,0	60,4
2:1	12,7	29,7	45,3
3:1	19,1	43,1	27,5
4:1	28,0	43,1	19,2
5:1	33,1	41,8	11,0

Окислительная дегидрополиконденсация α,ω-диацетиленовых аминов. При интенсивном перемешивании через смесь 1 г однохлористой меди,

30 мл сухого пиридина и 5 г соответствующего мономера II при 70° в течение 9 час. пропускали ток сухого кислорода со скоростью 45 см³/мин. Образовавшиеся полимеры выделяли внесением реакционной смеси в водный раствор (2—3%) едкого кали. Продукты очищали 2-кратным растворением в слабо подкисленной (HCl) воде и осаждением 7—8% водным аммиаком. Нерастворимый полимер на основе триацетиленового мономера выделяли добавлением к реакционной смеси воды с последующей двукратной обработкой кипящей разбавленной (1:10) соляной кислотой и промывкой водой. Все полученные полимеры III сушили в вакууме (12 мм) при 76° до постоянного веса.

Таблица 3



R	Выход, %	[η] в ацетоне	T _c , °C	N, %	
				найде- но	вычис- лено
H	33,0	0,06*	115	4,65	4,74
CH ₃	38,0	0,08	65	4,69	4,53
C ₂ H ₅	40,2	0,07	49	4,30	4,33
C ₃ H ₇	44,0	0,06	44	4,22	4,15
C ₄ H ₉	42,5	0,05	33	4,05	3,99
CH ₂ CHCH ₂ OC(CH ₃) ₂ C≡CH OH	30,0	—	—	3,29	3,22

* В диметилформамиде.

Гидрохлорид полимера III (R=C₂H₅). К 0,7 г полимера в 10 мл воды при перемешивании по каплям добавляли соляную кислоту (~35%) до полного растворения полимера. После удаления воды в вакууме остаток переосаждали из спиртового раствора *n*-гептаном и сушили. Получено 0,6 г (77,0%) гидрохлорида полимера III (R=C₂H₅). Найдено %: N 4,03; Cl 10,31. (C₁₈H₂₉O₄N·HCl)_n. Вычислено %: N 3,89; Cl 9,85.

Гидрохлорид полимера III (R=C₃H₇). Через раствор 1,0 г полимера в 10 мл бензола пропускали ток хлористого водорода до полного осаждения продукта, который очищали и сушили аналогично предыдущему опыту. Получено 0,9 г (81,8%) гидрохлорида полимера III (R=C₃H₇). Найдено %: N 3,79; Cl 9,75. (C₁₉H₃₁O₄N·HCl)_n. Вычислено %: N 3,75; Cl 9,48.

Определение температуры стеклования полимеров проводили на приборе Цетлина [4] путем экстраполирования прямолинейного участка термомеханических кривых на ось абсцисс при нагрузке 0,34 кг/см² и повышении температуры со скоростью 75—80°/час.

ՀԻՍՆԱԿԱՆ ՇՂԹԱՅՈՒՄ ԴԻԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐՈՎ ԼՈՒՄԵԼԻ
ՊՈԼԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Առաջնային ամինների և ամիակի հետ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի փոխազդեցությամբ սինթեզված մի շարք α, ω -դիացետիլենային ամիններ (II) ձուլյց է տրված, որ ի տարբերություն դիպրոպարգիլային ամինների, ծայրային երրորդային ացետիլենային խմբավորումներով դիամինների օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսմամբ ստացվում են լուծելի, հալվող և մնացորդային պղինձ չպարունակող դիացետիլենային պոլիմերներ:

THE SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYAMINES WITH
DIACETYLENIC GROUPS IN THE MAIN CHAIN

L. A. HAKOPIAN, S. B. GEVORGIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

A number of α, ω -diacetylenic amines are synthesized by the interaction of glycidic ether of dimethylethynylcarbinol with primary amines and ammonia. It has been shown, that the α, ω -diacetylenic amines containing tertiary acetylenic groups, unlike the dipropargylic amines, produce soluble polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Шабанова, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Т. М. Хренкова, *Высокомолекулярное соединение*, 10, 1451 (1968).
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 22, 858, (1969); 23, 716, (1970); Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, *Высокомолекулярное соединение*, 12, 611 (1970).
3. С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян, *Арм. хим. ж.*, 19, 275 (1966).
4. Б. Л. Цетлиц, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, *Зав. лаб.*, 22, 352 (1956).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 531.3+541.124+546.11+546.262

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
С ОКСИЬЮ УГЛЕРОДАВ. В. АЗАТЯН, Н. Е. АНДРЕЕВА, Е. И. ИНТЕЗАРОВА
и Л. А. НЕРСЕСЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 6 II 1973

Изучение реакции атомарного водорода с окисью углерода представляет интерес с точки зрения механизма высокотемпературного окисления органических веществ, а также горения СО в присутствии водородсодержащих соединений. Имеющиеся литературные данные относительно этой реакции крайне ограничены. В работах [1,2] было установлено, что при комнатной температуре и низких давлениях реакция, в основном, идет по пути образования H_2 и, таким образом, СО катализирует рекомбинацию. При более же высоких давлениях (несколько сот мм рт. ст.) в качестве основных продуктов реакции образуются формальдегид и глиоксаль. Константы скорости этих реакций авторами не определялись. В работе [3] методом пределов воспламенения была оценена верхняя граница константы скорости реакции, равная $5 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 900°K . Эта величина находится в согласии со значением верхнего предела константы скорости реакции атомов Н с СО [4].

В настоящей работе кинетика реакции между атомарным водородом и окисью углерода изучалась в условиях струи при комнатной температуре с использованием электронного парамагнитного резонанса. Атомарный водород получался в высокочастотном разряде в струе смеси молекулярного водорода и аргона. Содержание H_2 в смеси варьировалось от 0,1 до 0,2%. После выхода из секции разряда в реакционный сосуд через боковое сопло добавлялась СО или равное количество Аг марки А, «ч».

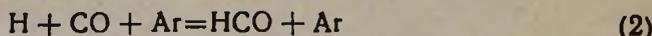
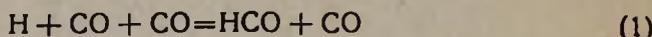
Перед поступлением в реакционный сосуд газы тщательно очищались и сушились. Для уменьшения степени рекомбинации атомов на стенках сосуда кварцевый сосуд обрабатывался плавиковой кислотой. Давление в сосуде варьировалось от 4,1 до 6,1 мм рт. ст. Отношение СО к Аг составляло от 0,5 до 1,25. Концентрация СО превышала концентрацию ато-

мов водорода в 120—400 раз. Методика проведения опытов описана нами ранее [4].

Аналогично [5] можно показать, что реакция между СО и атомарным водородом в условиях незначительной роли продольной диффузии описывается уравнением

$$\frac{1}{t(\text{CO})(\text{Ar})} \ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} = aK_{\text{Ar}} + aK_{\text{CO}} \frac{(\text{CO})}{(\text{Ar})}, \quad (1)$$

где (H) и $(\text{H})^\circ$ — концентрации атомов водорода в зоне резонатора спектрометра ЭПР, когда к струе, идущей из разряда, добавлены СО или равное количество Ar соответственно; t — время реакции; K_{Ar} и K_{CO} — константы скорости реакций.



Величина a показывает число атомов H, израсходованных в реакции с одной молекулой СО.

Согласно выражению (1), из линейной зависимости

$$\frac{1}{t(\text{CO})(\text{Ar})} \ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} \quad \text{от} \quad \frac{(\text{CO})}{(\text{Ar})}$$

можно определить K_{Ar} и K_{CO} , равные свободному члену и угловому коэффициенту соответственно.

В случае бимолекулярной реакции вместо (I) имеем

$$\ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} = K(\text{CO})t. \quad (II)$$

В этом случае $\ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})}$ должен зависеть от $(\text{CO})t$ линейно.

Таким образом, выполнение уравнения (I) или (II) должно служить также показателем порядка реакции.

В различных сериях опытов использовались реакционные сосуды с различной длиной ($l = 21,4$ и $63,5$ см) и варьировалось давление смеси.

На рисунке представлена зависимость между

$$\frac{1}{t(\text{CO})(\text{Ar})} \ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} \quad \text{и} \quad \frac{(\text{CO})}{(\text{Ar})},$$

рассчитанными по данным одной из серий опытов.

Средние значения aK_{CO} и aK_{Ar} , рассчитанные из данных всех серий опытов, оказались равными:

$$aK_1 = (4,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$aK_2 = (2,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Эти значения констант скорости находятся в согласии с данными, приведенными в [3]. Совместное рассмотрение полученных в настоящей работе значений K_{Ar} и K_{CO} с верхней границей константы скорости, определенной в [3], указывает на малую энергию активации реакции атомов H с CO.

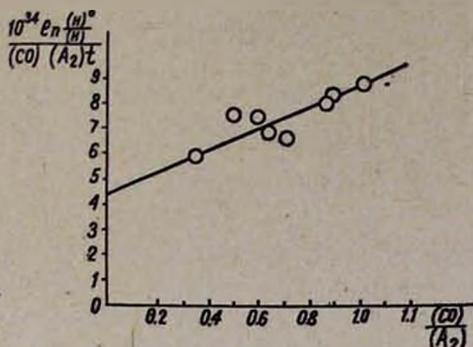
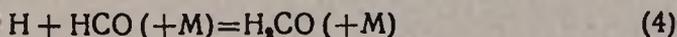


Рис. Зависимость $\frac{10^{34}}{(CO)(Ar)t} \ln \frac{(H)^0}{(H)}$ от $\frac{(CO)}{(Ar)}$.

Образующиеся радикалы HCO могут реагировать с атомами водорода двумя путями:



и



Учитывая, что $a = 2$, получаем

$$K_1 = (2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-34} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

и

$$K_2 = (1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-34} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Наблюдаемый некоторый разброс значений констант скорости в различных сериях, возможно, удастся уменьшить в дальнейшей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, Z. Phys. Chem., A-133, Haberband, 1928, 64.
2. W. Frankenburger, Z. Elektrochem., 36, 757 (1930).
3. В. В. Азатян, ДАН СССР, 196, 617 (1971).
4. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян, Арм. хим. ж., 25, 367 (1972).
5. В. В. Азатян, Н. Е. Андреева, Е. И. Интезарова, В. Н. Кондратьев, Кав. и кат., 11, 290 (1970).

СИНТЕЗ N,N'-ПОЛИМЕТИЛЕН-бис-ИНДОЛОВ

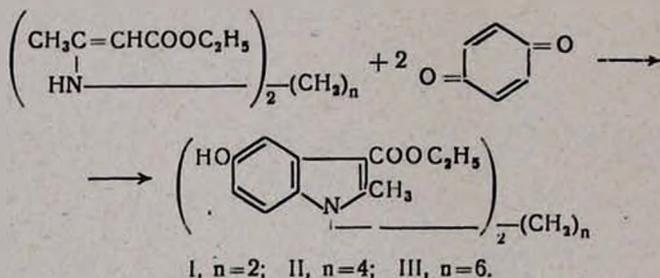
Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 25 XII 1972

С целью синтеза аналогов эффективного гипотензивного препарата димекарбина изучена реакция ди-енаминов с *n*-хиноном.

Ранее нами было установлено, что ди-енамины, взаимодействуя с малеиновым ангидридом, образуют бис-производные [1]. Можно было полагать, что и с *n*-хиноном реакция пойдет за счет обоих нуклеофильных β-углеродов ди-енамина с образованием N,N'-полиметилена-бис-индолов подобно реакции Иеницеску (получение производных индола из аминокротоновых эфиров и *n*-хинона).



Реакцию удалось осуществить при нагревании *n*-хинона и ди-енамина в дихлорэтане. Необходимо отметить, что при длине полиметиленовой цепочки, равной 2 ($n=2$), выход конечного продукта не превышает 5%, а с ее удлинением он возрастает, что, вероятно, связано с влиянием стерических факторов. Синтезированные бис-индолы растворяются в растворе щелочи и осаждаются кислотой, что свидетельствует о наличии фенольного гидроксила. В ИК спектрах конечных продуктов найдены полосы поглощения, характерные для сложноэфирного карбонила в положении 3 индольного ядра и фенольного гидроксила. Аргументом в пользу строения N,N'-полиметилена-бис-индолов являются УФ спектры, идентичные по форме кривой и максимумам поглощения УФ спектра димекарбина, являющегося фрагментом N,N'-полиметилена-бис-индолов.

Экспериментальная часть

N,N'-Полиметилен-бис-2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндолы. Взаимодействие *p*-бензохинона с *N,N'*-полиметилен-бис-аминокротоновыми эфирами проводили аналогично методу, описанному в работе [2].

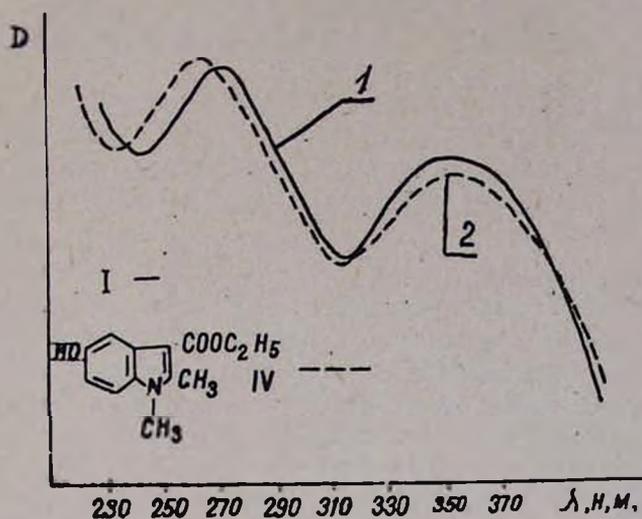


Рис. УФ спектры I и димекарбина (IV).

К раствору 5,4 г (0,05 моля) *p*-бензохинона в 50 мл дихлорэтана добавляли 0,035 моля *N,N'*-полиметилен-бис-аминокротонового эфира. Реакционную смесь нагревали до кипения и отгоняли от нее 35—40 мл азеотропной смеси дихлорэтан—вода за 30 мин. Остаток разбавляли спиртом, кристаллы отфильтровывали и очищали кипячением в этаноле. Этим способом получили соединения I, II, III.

N,N'-Этилен-бис-2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндол (I). Выход 5,1% т. пл. 300—304° (спирт). Найдено %: С 67,12; Н 6,25; N 5,63. $C_{28}H_{28}N_2O_6$. Вычислено %: С 67,22; Н 6,05; N 5,88. ИК спектр: ν 1665 С=О, 3310—3330 cm^{-1} ОН.

N,N'-Тетраметилен-бис-2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндол (II). Выход 17,5%, т. пл. 265—267° (спирт). Найдено %: С 68,31; Н 6,88; N 5,52. $C_{38}H_{32}N_2O_6$. Вычислено %: С 68,27; Н 6,54; N 5,69. ИК спектр: ν 1655 С=О, 3210—3280 cm^{-1} ОН.

N,N'-Гексаметилен-бис-2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндол (III). Выход 21,5%, т. пл. 229—231° (спирт). Найдено %: С 68,95; Н 6,93; N 5,75. $C_{40}H_{30}N_2O_6$. Вычислено %: С 69,20; Н 6,97; N 5,38. ИК спектр: ν 1660 С=О, 3220—3290 cm^{-1} ОН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Нерсесян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 23, 918 (1970).
2. А. Н. Гринев, В. Н. Ермакова, Е. Вротек, Л. П. Терентьев, ЖОХ, 29, 2779 (1959).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543.41+547.458.82+547.435

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ—ГИДРОГАЛОГЕНИДОВ
И ГАЛОИДАЛКИЛАТОВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
N-ДИАЛКИЛАМИНОСПИРТОВ

Гидрогалогениды и галоидалкилаты многих сложных эфиров N-диалкиламиноспиртов с различными органическими кислотами находят применение в качестве лекарственных веществ. Предварительное отщепление НХ от гидрогалогенидов и снятие масс-спектра полученного летучего третичного основания несколько удлиняет процесс идентификации, кроме того аналогичный способ нельзя использовать для идентификации галоидалкилатов.

При введении указанных солей непосредственно в ионный источник (125—130°C, 40 эв) в переделанном масс-спектрометре МХ-1303 выяснилось, что масс-спектры гидрогалогенидов и исходного сложного эфира N-диалкиламиноспирта идентичны. Например, масс-спектры арпенала, спазмолитина и дикаина содержат пики молекулярных ионов соответствующих оснований, образуя те же фрагменты, что и последние, отличаясь лишь интенсивностью некоторых пиков, вызванной различием температуры съемки их спектров. Как и следовало ожидать, имеются также пики с м/е 36 (H^{35}Cl) и 38 (H^{37}Cl) в соотношении 3:1. Аналогично апрофен, ганглерон, амизил и этпенал образуют масс-спектры, содержащие пики молекулярных ионов соответствующих сложных эфиров с третичной аминогруппой и фрагментируются по закономерностям, найденным для сложных эфиров N-диалкиламиноспиртов [1].

С другой стороны в масс-спектрах (снятых в аналогичных условиях) йодалкилатов сложных эфиров N-диалкиламиноспиртов наблюдаются пики молекулярных ионов исходного эфира с третичной аминогруппой и йодистого алкила, если все радикалы при азоте одинаковы (кватерон, см. также [2]). При наличии же разных радикалов у азота (фубромеган) в масс-спектре наблюдаются пики третичных оснований, соответствующие расщеплению любого из радикалов в виде йодистого алкила. В масс-спектре фубромегана имеются пики с м/е $[\text{M}-\text{CH}_2\text{J}]^+$ и $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{J}]^+$, а также $[\text{CH}_2\text{J}]^+$ и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{J}]^+$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Миджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 883 (1969).
2. G. A. R. Johnston, A. C. K. Triffett, J. A. Wunderlich, Anal. Chem., 40, 1837 (1968).

Ц. Е. АГАДЖАНЯН,
Р. Т. ГРИГОРЯН

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

Поступило 1 VI 1973

ԱՇՈՏ ՏԻԳՐԱՆԻ ՎԱՀՐԱՄՅԱՆ

Սովետական քիմիան ծանր կորուստ կրեց. հոկտեմբերի 8-ին 65 տարեկան հասակում վախճանվեց պրոֆեսոր, տեխնիկական գիտությունների դոկտոր, ՍՍՀՄ գիտությունների ակադեմիայի ֆիզիկական քիմիայի ինստիտուտի մետաղների էլեկտրանստեցման լաբորատորիայի ղեկավար, ՌՍՖՍՀ գիտության և տեխնիկայի վաստակավոր գործիչ, պետական մրցանակի դափնեկիր Աշոտ Տիգրանի Վահրամյանը:



Մետաղների էլեկտրանստեցման հայրենական գիտության հիմնադիրներից մեկի, այդ բնագավառի խոշոր գիտնական Ա. Տ. Վահրամյանի անունը լայն ճանաչում է գտել ոչ միայն Սովետական Միությունում, այլև արտասահմանում: Նա մեծ ավանդ է մուծել մետաղների էլեկտրանստեցման տեսության զարգացման և այդ պրոցեսների հետազոտման նոր մեթոդներ մշակելու գործի մեջ:

Ա. Տ. Վահրամյանը ծնվել է 1908 թ. մարտի 23-ին Կաղզվանում: Միջնակարգ և բարձրագույն կրթությունն ստանալով Երևանում և որոշ ժամանակ Երևանի Պոլիտեխնիկական ինստիտուտում որպես ֆիզիկական քիմիայի ամբիոնի ասիստենտ աշխատելուց հետո նա ընդունվել ու հաջողությամբ ավարտել է ՍՍՀՄ ԳԱ ասպիրանտուրան, ապա դոկտորանտուրան և իր հետագա գիտական գործունեությունը մինչև կյանքի վերջը անց է կացրել ՍՍՀՄ այդ

գիտական պիսալուր կենտրոնում, զբաղվելով էլեկտրաքիմիայով, որով ըսկրսել էր զբաղվել դեռևս Նրևանում, տպագրելով իր առաջին գիտական աշխատությունները:

Ա. Տ. Վահրամյանի ղեկավարությամբ կատարված հետազոտություններն աչքի են ընկնում տեսական և գործնական կարևոր խնդիրներ լուծելու հետ կապված բազմազան և մեծ թվով հարցերի ընդգրկմամբ և ետազոտությունների նոր մեթոդներ զարգացնելու ձգտումով: Պինդ էլեկտրոդի մակերևույթի վիճակը և էլեկտրալիզի պրոցեսում տեղի ունեցող նրա սներդհատ փոփոխվելը անհրաժեշտորեն հաշվի առնելու մասին Վահրամյանի ցուցմունքի հիման վրա ստեղծվեց բևեռացման կորեր դուրս բերելու գալվանակինետիկական մեթոդ, որի հետագա զարգացումն ու տարածումը հանգեցրեց նաև մետաղների էլեկտրանստեցման պրոցեսների վրա մակերեսով ակտիվ նյութի աղեցությունն ուսումնասիրելու նկատմամբ նոր մոտեցման:

Վահրամյանն առաջարկել է մետաղների էլեկտրանստեցման պայմաններում ակտիվ մակերեսի մեծությունը որոշելու նոր, այլ եղանակների համեմատությամբ մի շարք էական առավելություններ ունեցող մեթոդ, որը գտել է իր բազմաթիվ հետևորդներին:

Առանձնապես հետաքրքիր են էլեկտրաքիմիական բարդ պրոցեսներից մեկի՝ քրոմաթթվի լուծույթներից քրոմը նստեցնելու հետազոտությանը նվիրված աշխատանքները, որոնցում զարգացված են այդ պրոցեսի մեխանիզմի և նրանում անօրգանական հավելցուքների դերի մասին օրիգինալ պատկերացումներ, որոնք հնարավորություն տվեցին հիմնավորելու քրոմի և այլ մետաղների էլեկտրանստեցման պայմանները և հաստատվեցին գործնականում:

Վահրամյանի ղեկավարությամբ մշակվել է ջրային լուծույթներից մետաղների էլեկտրանստեցման պրոցեսների ուսումնասիրման բարձր ջերմաստիճանային մեթոդը, որը հնարավորություն է տվել նոր ձևով բացահայտելու երկաթի խմբի մետաղների էլեկտրաքիմիական առանձնահատկությունները: Առաջին անգամը լինելով, ջրային լուծույթներում նիկելի, կոբալտի և երկաթի հավասարակշռված պոտենցիալների փորձնական շահումները հնարավորություն տվեցին որոշելու այդ մետաղների էլեկտրաքիմիական նստեցման և լուծվելու կինետիկական պարամետրերը, ինչպես նաև համապատասխան էլեկտրոդային ռեակցիաների արագությունների հաստատունները, իսկ 100°-ից ավելի բարձր ջերմաստիճաններում երկաթի խմբի մետաղների էլեկտրաբյուրեղացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը նպաստեց ջրային լուծույթներից երկաթի մոնոբյուրեղ ստանալու օրիգինալ մեթոդ ստեղծելուն:

Վահրամյանն աչքի էր ընկնում հետազոտությունների նոր մեթոդներ զարգացնելու ձգտումով, նա մշակել է մի շարք օրիգինալ սարքեր մետաղների էլեկտրանստեցման պրոցեսները և էլեկտրալիզային նստվածքների ուսումնասիրության համար: Այս բնագավառում կատարված աշխատանքներից հարկ է առանձնապես հիշատակել անմիջականորեն էլեկտրալիզի պրոցեսում փայլուն էլեկտրալիզային ծածկույթների գոյանալու պրոցեսներն ուսումնասիրելու համար: Այդ սարքը ցուցադրվել է ՍՍՀՄ և արտասահմանյան ցուցահանդեսներում և արժանացել է բարձր գնահատականի, իսկ ԱՄՆ-ում՝ ոսկե մեդալի: Վահրամյանը հեղինակ է շուրջ 250 գիտական աշխատանքների, տասնյակ հեղինակային իրավունքների, ինչպես նաև մեկ տասնյակ կարևոր մենագրությունների, որոնցում ընդհանրացված են իր և իր աշխատակիցների

աշխատանքների արդյունքները զանազան մետաղների էլեկտրանստեցման տեսության ու տեխնոլոգիայի և այդ պրոցեսների հետազոտության մեթոդների վերաբերյալ, նրա հրատարակած գրքերից շատերը թարգմանվել են օտար լեզուներով ԱՄՆ-ում, Անգլիայում, Տրանսիայում, ԳԴՀ-ում, Չեխոսլովակիայում, Շվեյցարիայում:

Վահրամյանը մշտապես և սիրով ուշադրություն էր հատկացնում երիտասարդ որակյալ կադրեր, այդ թվում նաև աղգային հանրապետությունների երիտասրդներից, դաստիարակելու գործին, նրանց պատվաստելով գիտության նկատմամբ իրեն հատուկ իսկական սեր և իրենց նկատմամբ մեծ պահանջկոտություն:

Վահրամյանն աչքի էր ընկնում բացառիկ աշխատասիրությամբ, աշխատունակությամբ, բարյացակամությամբ և իր օգնության կամ խորհուրդների կարիքն զգացողներին օգնելու պատրաստակամությամբ: Նա ակտիվորեն մասնակցում էր մի շարք գիտական խորհուրդների, կենտրոնական ամսագրերի խմբագրական կոլեգիաների և գիտական ընկերությունների աշխատանքներին, երկար տարիներ ՄՍՀՄ բարձրագույն ատեստացիոն հանձնաժողովի անդամ էր:

Նրա աշխատանքը բարձր է գնահատված կուսակցության և կառավարության կողմից՝ նրան պետական մրցանակ շնորհելով և Աշխատանքային կարմիր դրոշի շքանշանով ու մի քանի մեդալներով պարգևատրելով:

Վաղաժամ մահը կտրեց Ա. Տ. Վահրամյանի կյանքի թելը նրա ստեղծագործական ուժերի ծաղկման շրջանում:

Ջերմ հայրենասերի, գիտության անխոնջ մշակի, օրինակելի կոմունիստի բյուրեղի պես մաքուր քաղաքացու, կյանքում բացառիկ համեստ, շրջապատի հետ վարվեցողության մեջ պարզ ու հասարակ և նվիրված ընկերոջ պայծառ հիշատակը ընդմիշտ կմնա բոլոր նրան ճանաչողների սրտում:

Ըճղեաճուր և Ծիգիեակեամք Բիմիա

Վիլլյանսկի Յա. Ս., Մարտիրոսյան Վ. Հ. — Բլորաջրածնով ջրովիտային հանքա- ջարերի ընտրողական ջրուման կինետիկան	881
Շանիցյան Ա. Ա., Մելքոնյան Լ. Գ., Արզումանյան Մ. Ա. — Բարձրկոնցեանարիկ պո- լիքլորոպրենային լատեքսի սինթեզի օրինակափոխությունների մասին . .	887

Ֆեորգեանական և անալիտիկ Բիմիա

Վոստանյան Կ. Ա., Շանուրադյան Հ. Տ., Զալուկյան Ս. Գ. — Ապակեգոյացուժը M ₂ O—CdO—SiO ₂ (M=Li, Na, K) համակարգերում	898
Քառայան Վ. Մ., Միրզոյան Յ. Վ. — Մերկուրոագրոմիդ-մեթիլային կանաչ հիմնային ներկանյութ-էքստրադենտ համակարգում էքստրակցիայի առանձնահատկությունների մասին	903
Նդիկյան Ռ. Տ., Դարբակյան Գ. Ս. — Հազվագյուտ ասրերի ջրումատոգրաֆիա Քզթի վրա՝ Ռահու(III), սելենի(IV) և տելուրի(IV) զատումը և նույնակա- նացումը արիւն Ռ պարունակող լուծույթներում	909
Մնացականյան Վ. Հ., Ռեզգովա Լ. Վ. — Tanacetum myrtophyllum Willd բույսի բուսաբանական անալիզը I. Մեքլիտերպենային լակտոններ, Տամբրին եռամակյան Լ. Վ., Ավոյան Ռ. Ա., Գրիգորյան Մ. Տ. — Ծեղակալված 2-ֆուրան- կարբոնատթուների կենսաբանորեն ակտիվ միջանի ամինաէսթերների ասոցիան հաստատունները	914

Օրգանական Բիմիա

Ռադանյան Շ. Հ., Սարգսյան Կ. Լ. — Չհաղեցած մեացությունների սեպիտաներ, X. Հալոգեն պարունակող դիենային կետոնների սինթեզ և փոխարկումներ Բաղդասարյան Հ. Բ., Բադայան Կ. Ս., Մարգարյան Ս. Մ., Իճեիկյան Մ. Հ. — Տրիբուտիլոորի փոխադրեցուցությունը γ,γ-դիմեթիլալիլմադինների հետ . .	925
Ավետիսյան Ա. Ա., Հակոբյան Բ. Գ., Հակոբյան Ա. Գ., Դանդյան Մ. Տ. — Հեաա- զոտություններ չհաղեցած լակտոնների ընդհանրացում: XIX, 4-կարբոք- սի-5-մեթիլ-6,6-դիալիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների աղբրի ստացումը և նրանց ջերմային քայքայումը	935
Արսենյան Հ. Բ., Առաքելյան Ս. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — Տեղակալված γ-վալերալակ- տամենների միջանի փոխարկումներ	939
Բոյախյան Ա. Փ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Քաղեսոյան Գ. Տ. — Բազմակրիդ կետոն- ներ, XIII, Ստերեոմեր 3-կետո-ՅH-1,2,3,4,4a,9a-հեքսահիդրոֆլուորեններ Կալդրիկյան Մ. Հ., Ներսեսյան Ն. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — Պրիմիդինի ածանցյալ- ներ, XXIX, 1,3-բիս-(պ-Ալիզոքսիթենիլ)բարբիտուրատթուներ	944
Հակոբյան Լ. Ա., Գևորգյան Ս. Բ., Մատուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — Հիմնական չթթայում դիացետիլենային խմբավորումներով լուծելի պոլիմադինների սինթեզ	954

Կարճ հազորգումներ

Ազատյան Վ. Վ., Անդրեևա Ն. Ս., Ինթեգրալա Ս. Ի., Ներսեսյան Լ. Ա. — Ատո- մային ջրածնի հետ ածխածնի օքսիդի ռեակցիայի կինետիկայի մասին . .	959
Գրիգորյան Գ. Վ., Արալյան Ս. Գ. — N,N'-Պուլիմեթիլեն-բիս-ինդոլների սինթեզ	962

Նամակներ խմբագրությանը

Աղաջանյան Յ. Ս., Գրիգորյան Ռ. Տ. — Դեղանյութերի՝ N-դիալիլամինասպիրա- ների էսթերների հիդրոնալոգենիզների և հալոգենալիլատների մաս-սպեկ- տրաչափական հետազոտություններ	964
---	-----

Խ Ր Ո Յ Ի Կ Կ

Վ ա հ բ ա մ յ ա ն Ա. Տ.	968
---------------------------------	-----

Общая и физическая химия

- Вильнянский Я. Е., Мартиросян В. А.* — Кинетика селективного хлорирования хромовых руд хлористым водородом 881
- Шагинян А. А., Мелконян Л. Г., Арзуманян М. А.* — О закономерностях синтеза высококонцентрированных полихлоропреновых латексов 887

Неорганическая и аналитическая химия

- Костянян К. А., Шахмурадян Г. Т., Джавуцян С. Г.* — Стеклообразование в системах $M_2O-CdO-SiO_2$ ($M=Li, Na, K$) 898
- Тараян В. М., Мирзоян Ф. В.* — К особенностям экстракции в системе меркуротельурит-бромид-основной краситель метиловый зеленый — экстрагент 903
- Егикян Р. Т., Гайбалян Д. С.* — Хроматография редких элементов на бумаге. Разделение и идентификация золота(III), селена(IV) и теллура(IV) в трилонсодержащих растворах 909
- Мнацаканян В. А., Ревазова Л. В.* — Фитохимический анализ *Tenacetum pugliophyllum* Willd. I. Сесквитерпеновые лактоны. Тамирин 914
- Хажакян Л. В., Аволян Р. С., Григорян М. Т.* — Константы ассоциации и биологическая активность некоторых аминоэфиров 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот 920

Органическая химия

- Бадянян Ш. О., Саркисян К. Л.* — Реакции непредельных соединений. X. Синтез и превращение галогенсодержащих диеновых кетонов 925
- Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.* — Изомеризация γ,γ -диметилаллиламинов под влиянием трибутилборана 929
- Аветисян А. А., Акопян К. Г., Акопян А. Г., Дангян М. Т.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XIX. Получение солей 4-карбокспи-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропиронов-2 и их термическое разложение 935
- Арсенян Г. Б., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Некоторые превращения замещенных γ -валеролактамов 939
- Бояхчян А. П., Оганесян Л. Л., Татевосян Г. Т.* — Многоядерные кетоны. XIII. Стереомерные 3-кето-9H-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрофлуорены 944
- Калдрикия М. А., Нерсесян Н. А., Ароян А. А.* — Производные пиримидина. XXIX. 1,3-бис-(*n*-Алкоксибензил)барбитуровые кислоты 950
- Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Цатурян И. С., Мацолян С. Г.* — Синтез растворимых полламиннов с диацетиленовыми группировками в главной цепи 954

Краткие сообщения

- Азатян В. В., Андреева Н. Е., Интезарова Е. И., Нерсесян Л. А.* — О кинетике реакции атомарного водорода с окисью углерода 959
- Григорян Г. В., Азбальян С. Г.* — Синтез N,N' -полиметилен-бис-индолов 962

Письма в редакцию

- Агаджанян Ц. Е., Григорян Р. Т.* — Масс-спектрометрическое исследование лекарственных веществ — гидрогалогенидов и галоидалкилатов сложных эфиров *N*-диалкиламиноспиртов 964

Х р о н и к а

- Ваграмян А. Т.* 966

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Vilnlanski Ya. Ye., Martirosian V. A.</i> —The Kinetics of Selective Chlorination of Chromite Ores by Hydrogen Chloride	881
<i>Shahinian A. A., Melkonian L. G., Arzumantian M. A.</i> —On Some Peculiarities of Synthesis of Concentrated Polychloropren Latex	887

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Kostantian K. A., Shakhmouradian H. T., Javouktsian S. G.</i> —Glass Formation in $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ Systems	898
<i>Tarayan V. M., Mirzoyan F. V.</i> —Peculiarities of the Extraction in the System: Mercurio Salt—Bromide—Basic Dye Methyl Green—Extraction Solvent	903
<i>Yeghikian R. T., Gaybakian D. S.</i> —Paper Chromatographic Analysis of Rare Elements. Separation and Identification of Gold(III), Selenium(IV) and Tellurium(IV) in Solution Containing Trilon B	909
<i>Mnatsakanian V. H., Revazova L. V.</i> —Phytochemical Analysis of the Plant <i>Tanacetum Myrtillophyllum</i> Willd. I. Sesquiterpene Lactones. Tamirin	914
<i>Khazhakian L. V., Avoyan R. S., Grigorian M. T.</i> —Association Constants and Biological Activity of Some Aminoesters of 5-Substituted Furan-2-carboxylic Acids	920

Organic Chemistry

<i>Badanian Sh. H., Sarkisian K. L.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. X. Synthesis and Transformations of the Halodienylketons	925
<i>Baghdassarian H. B., Badalian K. S., Markarian S. M., Injikian M. H.</i> —The Interaction of Tributylboron with γ,γ -Dimethylallylamines	929
<i>Avetissian A. A., Hakopian K. G., Hakopian A. G., Danghian M. T.</i> —Therinin Decomposition of Salts of 4-Carboxy-5,6,6-thryalkyl-3,6-dihydropyrones-2	935
<i>Arsentan H. B., Arakellian S. V., Danghian M. T.</i> —Some Reactions of the Substituted γ -Valerolactams	939
<i>Boyakhehian A. P., Hovhannisian L. L., Tatevosian G. T.</i> —Polycyclic Ketones. XIII. Stereomeric 3-Keto-9H-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrofluorenes	944
<i>Kaldrikian M. A., Nersesian N. A., Haroyan H. A.</i> —Pyrimidine Derivatives. XXIX. 1,3-bis-(<i>p</i> -Alkoxybenzyl)barbituric Acids	950
<i>Hakopian L. A., Gevorgian S. B., Tsaturian I. S., Matsoyan S. G.</i> —The Synthesis of Soluble Polyamines with Diacetylenic Groups in the Main Chain	954

Short Communications

<i>Azatian V. V., Andreeva N. Ye., Intezarova Ye. I., Nersesian L. A.</i> —On the Kinetics of the Reaction Between Atomic Hydrogen and Carbon Monoxide	959
<i>Grigorian G. V., Aghballan S. G.</i> —Synthesis of <i>N,N'</i> -Polymethylene-bis-Indoles	962

Letters to the Editor

<i>Aghajanian Ts. Ye., Grigorian R. T.</i> —Mass-Spectrometric Analysis Hydrochlorides and Haloalkylates of <i>N</i> -Dialkyl Aminoalcohols of Esters	964
---	-----

C r o n i c l e

<i>Shahramian A. T.</i>	966
-----------------------------------	-----