

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան,
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Փառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան,
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ցեյր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутьян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.65+678.763.2

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА,
 СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ РАЗЛИЧНОЙ
 ТЕМПЕРАТУРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К. А. ОРДУХАНЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и В. Д. ТОНОЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 11 II 1972

Методом ИК спектров поглощения исследовалась кинетика процесса кристаллизации полихлоропрена, определялась степень кристалличности и величина температуры плавления в зависимости от температуры полимеризации. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны энтропия, энтальпия и свободная энергия плавления для образцов полихлоропрена, синтезированных в интервале температур полимеризации от 5 до 65°.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

В процессе эмульсионной полимеризации диенов и, в частности, при полимеризации хлоропрена температура процесса является одним из важнейших регулируемых параметров, определяющим многие физико-механические и эксплуатационные свойства синтезированного продукта.

Еще в 1948 г. [1] было установлено, что с понижением температуры полимеризации повышаются физико-механические показатели полимера, что объясняется увеличением регулярности строения макромолекулы, уменьшением разветвленности [3] и, в связи с этим, увеличением склонности к кристаллизации [4]. Изменение структуры и свойств полидиенов с изменением температуры полимеризации в определенной степени связано с наличием сопряженных двойных связей в мономере, приводящих при полимеризации к образованию 1,2; 3,4; 1,4 *цис*- и *транс*- [2] присоединений.

Поскольку кристаллические области в каучуках играют роль усиливающих наполнителей, при установлении оптимальных соотношений физико-механических характеристик важно надежное определение степени кристалличности полихлоропрена в зависимости от химических параметров. С другой стороны, эксплуатация каучуков требует сохранения свойств синтезированного продукта при хранении и дальнейшем использовании, поэтому технически важным представляется также изучение процесса кристаллизации полихлоропрена.

В настоящей работе исследуется способность к кристаллизации и ее кинетика у полихлоропрена (ПХП), синтезированного при различных температурах полимеризации. Полученные результаты помогут объяснить физические свойства ПХП в зависимости от заданной в процессе полимеризации стереохимической структуры.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методом эмульсионной полимеризации синтезировался полихлоропрен при 5, 10, 15, 20, 40, 55 и 65° в атмосфере воздуха. Пробы стабилизировались 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст. Полимеризация проводилась таким образом, чтобы получить полимеры приблизительно одинакового молекулярного веса (280—300 тыс.), поскольку молекулярный вес полимера влияет на кристаллизацию [5].

Степень кристалличности и кинетика ее изменения исследовались ИК спектроскопией, методом [6]. Образцы для измерений на ИК спектрометре Хильгер Н-800 изготавливались в виде пленок толщиной 25—30 мк. Пленка получалась выпариванием на ртутной поверхности 3% раствора ПХП в CCl_4 .

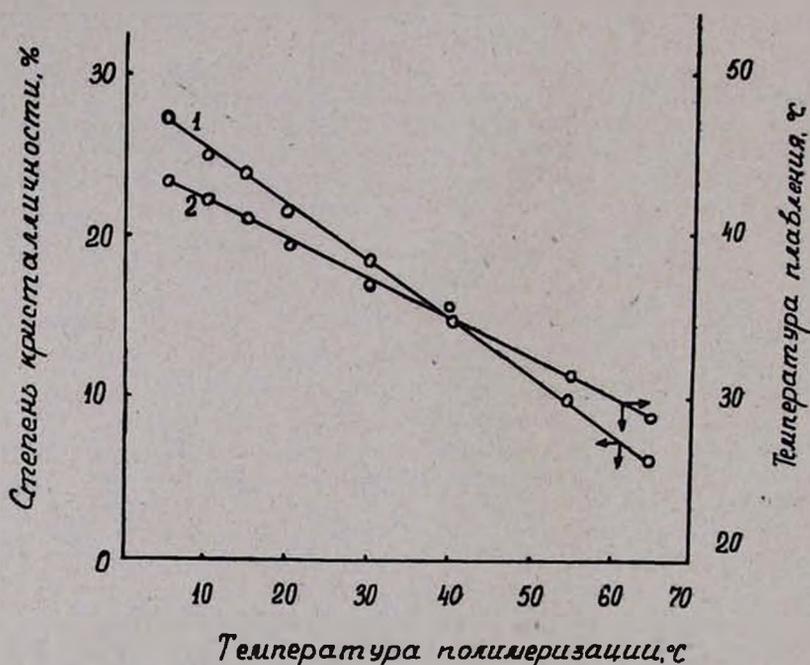


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (кр. 1) и величины температуры плавления (кр. 2) от температуры полимеризации ПХП.

На рис. 1 представлены изменения степени кристалличности и температуры плавления ПХП в зависимости от температуры полимеризации. Температура плавления определялась по перегибу кривых температурной зависимости оптической плотности «аморфной» полосы 1225см^{-1} .

С увеличением температуры полимеризации изменяется соотношение различных присоединений мономерного звена полихлоропрена: уменьшение доли кристаллизующихся звеньев 1,4-*транс*- [8] приводит к уменьшению степени кристалличности, а также затрудняет сам процесс

кристаллизации. Если для достижения максимальной кристалличности образца, синтезированного при 10° , достаточно 6 час. при хранении в атмосфере воздуха при $20 \pm 2^\circ$, то для образца, синтезированного при 55° требуется приблизительно 5 суток (рис. 2). На рис. 3 представлено более наглядное изменение способности кристаллизоваться образцов ПХП, синтезированных при различной температуре. По оси ординат отложено $1/2$ времени, необходимого для достижения максимальной кристалличности.

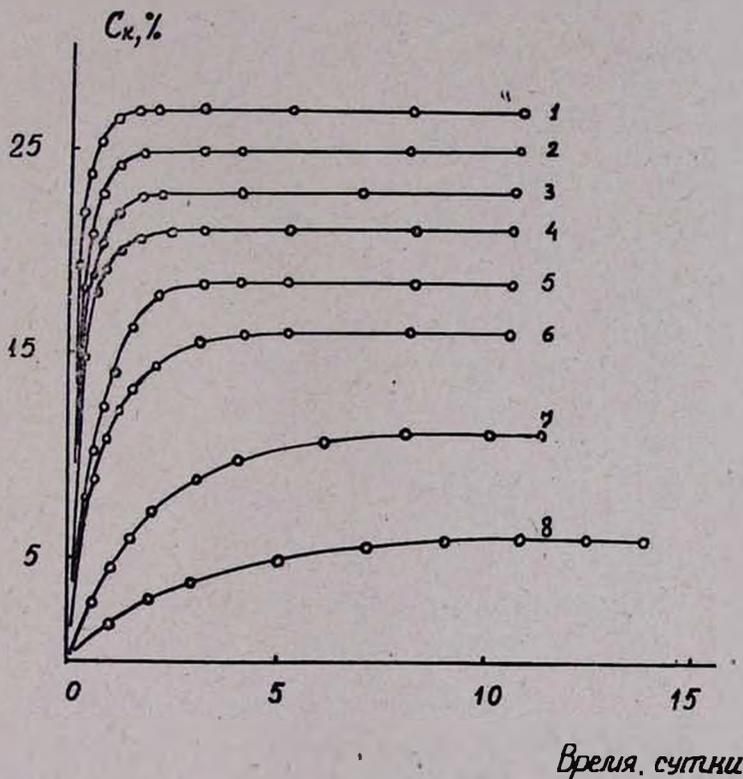


Рис. 2. Кинетика кристаллизации образцов ПХП: кривая 1 — 5° , 2 — 10° , 3 — 15° , 4 — 20° , 5 — 30° , 6 — 40° , 7 — 55° , 8 — 65° .

В зависимости от доли кристаллизующихся звеньев и вероятности их следования друг за другом образовавшийся кристаллит будет больше или меньше по размерам, а также более или менее дефектным по структуре. Последнее будет отражаться на величине температуры и интервале плавления:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_n} \right) \ln X_k, \quad (1)$$

где X_k — мольная доля кристаллизующихся звеньев (в нашем случае ей адекватна величина кристалличности); T_m — температура плавления ис-

следуемых образцов; T_m^0 — равновесная температура плавления ПХП с 100% содержанием 1,4-транс-изомера, равная 80° [3]. Данное соотношение, описывающее зависимость температуры плавления полимера от его состава, получено теоретически [9, 10]. По нашим данным, обратная величина температуры плавления изменяется линейно с долей кристалличности, независимо от природы некристаллизующихся звеньев, что подтверждает уравнение (1). Таким образом, температура плавления определяет совершенство кристаллических образований, которая, в свою очередь, является функцией регулярности стереоструктуры макромолекулы.

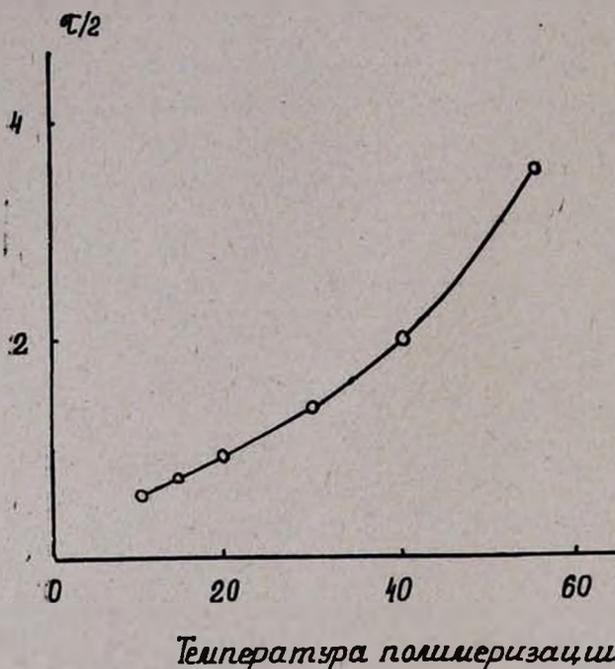


Рис. 3. Зависимость скорости кристаллизации ПХП от температуры полимеризации.

С ростом температуры полимеризации наблюдается линейное падение температуры плавления (рис. 1, кр. 2) и уширение интервала плавления, что, очевидно, определяется ростом дефектности кристаллитов. Абсолютно резкий фазовый переход при плавлении наблюдается при совершенном порядке в кристаллической фазе. В случае, когда в кристаллитах имеются аморфные области, т. е. кристаллическая структура дефектна, величина свободной энергии растет за счет избыточной составляющей поверхностной энергии. Следовательно, устойчивость кристаллической модификации будет тем больше, чем меньше соответствующая величина свободной энергии:

$$\Delta F_n = \Delta H_n \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0} \right). \quad (2)$$

Величина температуры плавления определяется также энтропией плавления, равной разности энтропии жидкого и кристаллического состояний. Энтропия плавления, выраженная в виде

$$\Delta S_n = \frac{\Delta H_n}{T_m}, \quad (3)$$

зависит как от степени беспорядка в кристаллите, так и от гибкости молекулы в жидком состоянии, являющейся более существенным фактором. Установлено, что чем гибче молекула, тем ниже температура плавления [1]—с ростом температуры полимеризации гибкость макромолекул увеличивается. С ростом числа атомов в повторяющемся звене будет возрастать также энтропия плавления. Однако было показано [9], что частично гибкие полимерные молекулы могут располагаться упорядоченно благодаря только межмолекулярным силам.

Исходя из соотношений (1), (2), (3), вычислялись величины энтальпии, энтропии и свободной энергии плавления ПХП. Результаты расчета представлены в таблице.

Таблица

Термодинамические характеристики образцов ПХП, синтезированных при различной температуре полимеризации

Температура полимеризации, °С	ΔH_n , кал/моль	ΔF_n , кал/моль	ΔS_n , кал/моль·град
5	2120	1047	6,69
10	2025	929	6,41
15	1965	910	6,26
20	1875	832	6,00
30	1797	742	5,78
40	1663	618	5,40
55	1446	436	4,76
65	1054	255	3,49

Поскольку процесс плавления проводился очень медленно (2° в течение 30 мин.), определенная нами температура плавления может приниматься за равновесную. Приведенные в таблице параметры характеризуют повторяющиеся звенья в цепи и не зависят от поликристаллического состояния системы. Полученные значения теплот и энтропии плавления находятся в согласии с рассчитанными теоретическими данными [3].

Как известно, энтальпия плавления определяется величиной межмолекулярных сил. С понижением температуры полимеризации увеличивается регулярность полимерной цепи, приводящая к осуществлению более устойчивой кристаллической модификации.

ՏԱՐԲԵՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ
ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿԻԱՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Վ. Դ. ՏՈՆՈՅԱՆ

ԻԿ կլանման սպեկտրների մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորապրենի բյուրեղացման պրոցեսի կինետիկան. որոշված է բյուրեղացման աստիճանի և հալման ջերմաստիճանի մեծության կախվածությունը պոլիմերացման ջերմաստիճանից: Ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա հաշված է 5-ից 65°-ում սինթեզված պոլիքլորապրենի նմուշների հալման էնտրոպիան, էնթալպիան և ազատ էներգիան:

THE KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE,
SYNTHESIZED AT DIFFERENT TEMPERATURES

K. A. ORDOUKHANIAN, R. V. BAGHDASSARIAN and V. D. TONOYAN

The kinetics of crystallization process of polychloroprene, was studied by IR absorption method. The degree of crystallinity and melting-point were determined depending on the regularity of macromolecular structure. On the basis of the experimental data obtained the entropy, enthalpy and free energy of melting of polychloroprene samples, produced at 5—65°C were calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Scharen, S. P. Mckenise, M. E. Samues, Ind. Eng. Chem., 40, 769 (1948).
2. R. J. Orr, H. L. Welllams, Can. J. Chem., 30, 108 (1952).
3. W. E. Mochel, J. T. Maynard, J. Pol. Sci., 13, 235 (1954).
4. J. H. Howland, W. E. Messer, V. C. Meklutin, V. S. Chambers, Rubber Age, 64, 459 (1949).
5. К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Высокомогл. соед., 11, 729 (1969).
6. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 4, 40 (1969).
7. Л. Г. Мелконян, Э. О. Ажанджян, Арм. хим. ж., 10, 12, 951 (1969).
8. К. В. Бунн, сб. «Химия больших молекул», ИЛ, М., 1949, стр. 137.
9. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223 (1949).
10. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848 (1955).
11. H. J. Wagner, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 74, 195 (1952).
12. Л. Манделькери, Усп. хим., 27, 193 (1958).

УДК 542.943.6+661.72368+542.91+547.464

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XI. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ТРИБРОМЭТИЛЕНА В ДИБРОМУКСУСНУЮ КИСЛОТУ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1973

Для нахождения оптимальных условий окисления трибромэтилена (ТБЭ) в дибромуксусную кислоту (ДБУК) изучены влияние концентрации надуксусной кислоты (НУК), молекулярные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции. Установлено, что наибольшее влияние на соотношение ДБУК и пентабромэтана (ПБЭ) оказывает концентрация НУК. Лучшие выходы ДБУК обеспечиваются при низких концентрациях НУК (5—10%), при этом ПБЭ практически не образуется. Кипятилка накопления ДБУК при окислении ТБЭ более 20% НУК свидетельствует о сложности процесса, состоящей из ряда последовательных стадий. Температура и продолжительность реакции способствуют большему накоплению ПБЭ. Совместным окислением ТБЭ и трихлорэтилена доказан внутримолекулярный характер перегруппировки.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Окисление три- и тетрабромэтилена высококонцентрированной НУК впервые осуществлено Прилежаевым и Прилежаевой [1] при комнатной температуре в течение нескольких недель. Были выделены ди- и трибромуксусные кислоты и продукты присоединения брома к три- и тетрабромэтилену: пента- и гексабромэтаны, соответственно, причем выходы последних оказались больше соответствующих ди- и трибромуксусных кислот.

Целью настоящей работы было подробное изучение окислительной перегруппировки ТБЭ, нахождение оптимальных условий реакций и связанное с этим изучение факторов (концентрация НУК, молекулярные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции), влияющих на образование ДБУК и ПБЭ.

Из табл. 1, в которой приведено влияние концентрации НУК на выходы ДБУК и ПБЭ видно, что ПБЭ образуется при высоких и практически отсутствует при низких концентрациях НУК. Лучший выход ДБУК обеспечивается при 5—10% растворах НУК. Отличительной чертой окисления ТБЭ разбавленной НУК является то, что на протяжении всего опыта раствор не окрашивается характерной для брома окраской, лишь приобретает слегка желтоватый оттенок и, кроме того, не образуется ПБЭ, получающийся при использовании более высоких концентраций

НУК. Этот факт указывает на то, что для концентрированной и разбавленной НУК реакция не может быть описана общей схемой. Таким образом, варьируя концентрацией НУК, нами экспериментально найдены условия высокого выхода ДБУК, заключающиеся в применении уксуснокислого раствора НУК с концентрацией не выше 10% примерно в 3-кратном против стехиометрически требующегося количества, что обеспечивает полное превращение ТБЭ в ДБУК и подавляет образование ПБЭ. Повышение выхода ДБУК в разбавленных растворах НУК подтверждает внутримолекулярность перегруппировки.

Таблица 1

Влияние концентрации НУК на выходы конечных продуктов в реакции ТБЭ с НУК

Мольное соотношение ТБЭ : НУК	Концентрация НУК, %	Продолжит. реакции, час (t, °C)	ДБУК, %	ПБЭ, %
1 : 2	80,0	35 (40)	30,0	36,0
1 : 2	17,0	35 (40)	36,0	24,0
1 : 4	17,0	35 (40)	37,0	18,0
1 : 2	8,5	25 (20)	69,6	--
1 : 4	8,5	25 (20)	74,0	—

Из табл. 2 видно, что при изменении молекулярного соотношения реагентов изменяется соотношение ДБУК и ПБЭ; однако, при повторении опытов воспроизводимые результаты не получаются. Это дает основание полагать, что окисление ТБЭ с помощью НУК с концентрацией выше 15% является сложной реакцией, протекающей, видимо, по смешанному молекулярно-радикальному механизму.

Таблица 2

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции ТБЭ с 15—20% НУК при 40°

Мольное соотношение ТБЭ : НУК	Продолжит. реакции, час	Выход продуктов реакции, %	
		ДБУК	ПБЭ
1 : 1	35	21,0	18,6
1 : 2	38	31,0	24,0
1 : 3	35	40,8	20,0
1 : 4	37	43,4	18,0
1 : 5	35	45,5	14,0

С повышением температуры и с увеличением продолжительности реакции повышается доля ПБЭ (табл. 3). В начальных стадиях в течение 10—12 час. ПБЭ практически не образуется, но в ходе реакции увеличивается концентрация выделившегося брома и происходит бромиро-

вание двойной связи ТБЭ. Отдельным опытом показано, что бромангидрид ДБУК вступает в обменную реакцию с уксусной кислотой с образованием бромистого ацетила и ДБУК. Что же касается поведения бромангидрида ДБУК к НУК, то эта реакция сильно экзотермична и сопровождается бурным выделением брома.

Таблица 3
Влияние продолжительности реакции
на выходы конечных продуктов в реакции
ТБЭ с 20% НУК

Молярное соотношение ТБЭ : НУК	Продолжит. реакции, час (t, °C)	ДБУК, %	ПБЭ, %
1 : 5	40 (30)	40,0	15,0
1 : 5	36 (30)	45,0	14,0
1 : 5	28 (40)	49,0	24,0
1 : 5	12 (40)	46,0	—
1 : 7	28 (40)	46,0	16,0

Из кривой накопления ДБУК в 20% НУК (рис.) видно, что она в условиях реакции подвергается изменению еще до полного окисления ТБЭ. Наличие перегиба на кривой накопления ДБУК свидетельствует о сложности реакции, состоящей из ряда последовательных стадий.

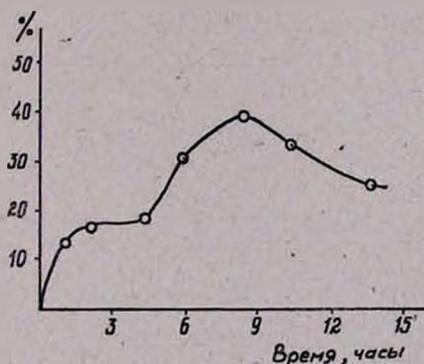


Рис. Кривая накопления ДБУК при окислении ТБЭ 20% НУК.

Прямым доказательством внутримолекулярного характера перегруппировки является результат совместного окисления трибром- и трихлорэтиленов. Методом ГЖХ доказано отсутствие бромхлоруксусной и наличие дибром- и дихлоруксусных кислот, т. е. продуктов, которые могли бы образоваться при окислении трибром- и трихлорэтилена в отдельности. Эти данные свидетельствуют также об отсутствии при окислении сопряженного присоединения брома и хлора к тригалогенэтилену.

Анализ продуктов окисления и соответствующих им метиловых эфиров проводили на хроматографе марки «Цвет-4», детектор-катарометр, неподвижная фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р, длина колонки 2 м, внутренний диаметр 2 мм, температура колонки 140°, скорость газа-носителя He 35 мл/мин. Качественную оценку продуктов реакции проводили методом добавок чистых веществ.

Экспериментальная часть

Окисление ТБЭ надуксусной кислотой различной концентрации. ТБЭ марки «ч.» промыт 5% соляной кислотой, водой, 10% раствором соды, снова водой, высушен над CaCl_2 и перегнан из колбы с дефлегматором. Т. кип. 161—162°/680 мм, n_D^{20} 1,6040 [2]. НУК получена по методике [1,3]. Перед каждым опытом определяли концентрации НУК, перекиси водорода и перекиси ацетила [3]. Концентрированные перекиси водорода получены перегонкой пергидроля в вакууме.

К раствору НУК при перемешивании в течение 30 мин. добавлен ТБЭ. Реакция экзотермична, требует внешнего охлаждения и сопровождается выделением брома, обильным в случае высоких концентраций НУК, приводящим к выпадению в осадок ПБЭ. При низких концентрациях НУК (5—10%) выделение брома умереннее и ПБЭ при этом практически не образуется. Для завершения реакции смесь оставлена при комнатной температуре или при 40° в течение 35—40 час. Реакционная смесь в случае высококонцентрированных НУК разбавлена водой, отделены кристаллы ПБЭ (т. пл. 56° [5]), а жидкая часть перегнана. После отгонки уксусной кислоты и воды с непрореагировавшим ТБЭ, выделившимся в отдельный слой, собрана фракция, перегнавшаяся при 130—131°/17 мм—кристаллическая дибромуксусная кислота с т. пл. 49—50°. По лит. данным [4], т. кип. ДБУК 128—130°/16 мм, т. пл. 48°.

Совместное окисление трибром- и трихлорэтиленов НУК. К смеси 25 г (0,09 моля) ТБЭ и 11,8 г (0,09 моля) трихлорэтилена прибавлено 170 мл 14% НУК, содержащей 1,1% H_2O_2 и 0,94% As_2O_2 . Реакция экзотермична и сопровождается выделением брома. Реакционная смесь охлаждена до комнатной температуры и оставлена на 35—40 час. Затем отогнана уксусная кислота и 3 г непрореагировавшего ТБЭ (трихлорэтилена не оказалось), а остаток в колбе перегнан; собраны: I фракция, т. кип. 185—186°/680 мм, выход 5,2 г (46%), n_D^{20} 1,4639; По лит. данным [6], т. кип. дихлоруксусной кислоты 194°/760 мм, n_D^{20} 1,4659. II фракция, т. кип. 130—131°/17 мм кристаллической ДБУК, выход 2 г (11,1%). Для определения состава продуктов реакции смесь кислых продуктов этерифицирована; ГЖХ установлено присутствие дихлор- и дибромуксусных кислот и отсутствие бромхлоруксусной кислоты.

Аналогичный опыт проведен с мольными соотношениями ТБЭ:ТХЭ:НУК, равными 1:3:3, и получены следующие результаты: непрореагировавший ТХЭ (46%); продукт нейтрального характера с т. кип. 172—176°/680 мм, n_D^{20} 1,5550, охарактеризованный ГЖХ как 1,2-дибром-1,

1,2-трихлорэтан (19%). По лит. данным [7], т. кип. 126°/85 мм. Из кислых продуктов выделены дихлоруксусная (13%) и дибромуксусная кислоты (8%).

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XI. ՏՐԻԲՐՈՄԵԹԻԼԵՆԸ ՔԱՑԱԽԱԳՆԵՐԹՎՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՎ ԴԻԲՐՈՄՔԱՑԱԽԱԳԹՎԻ ՓՈԽԱՐԿԵԼԻՍ ԱԶԻՈՂ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐ

Կ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Տրիբրոմէթիլենի օքսիդացմամբ դիբրոմքացախաթթվի ստացման օպտիմալ պայմանները գտնելու նպատակով ուսումնասիրված է ռեակցիայի վրա քացախազերթթվի կոնցենտրացիայի, ռեագենտների մոլային հարաբերության, ջերմաստիճանի և փորձի տևողության ազդեցությունը: Հաստատված է, որ դիբրոմքացախաթթու-պենտաբրոմէթան հարաբերության վրա ամենից շատ ազդում է քացախազերթթվի կոնցենտրացիան: Դիբրոմքացախաթթվի ամենաբարձր ելք (74%) ստացվում է եռակի ավելցուկով 5—10% քացախազերթթու օգտագործելիս, այդ դեպքում պենտաբրոմէթան զործնականում չի առաջանում: Զերմաստիճանի բարձրացումը և փորձի տևողության երկարացումը նպաստում են պենտաբրոմէթանի կուտակմանը: Դիբրոմքացախաթթվի կուտակման կինետիկան (բարձր կոնցենտրացիայի քացախազերթթու օգտագործելիս) վկայում է այն մասին, որ օքսիդացման պրոցեսը, նույնիսկ դատելով լոկ դիբրոմքացախաթթվի կուտակման տվյալներից, բարդ է, բաղկացած իրար հաջորդող մի շարք փուլերից: Տրիբրոմ- և տրիքլորէթիլենների համատեղ օքսիդացման միջոցով հաստատվել է վերախմբավորման ներմուծելուային բնույթը:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XI. FACTORS INFLUENCING THE OXYDATION OF TRIBROMOETHYLENE BY PERACETIC ACID LEADING TO DIBROMOACETIC ACID

G. M. SHAHNAZARIAN

The influence of concentration of peracetic acid, temperature and the time of the reaction on the oxydation of tribromethylene by peracetic acid has been studied. Higher yields were obtained when 5—10% of peracetic acid was used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Прилежаева, Н. А. Прилежаев, ЖОХ, 9, 1766 (1939).
2. Bellst., 1, 191.
3. Орг. реакции, сб. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 489.
4. Bellst., III, 2, 464.
5. Словарь орг. соед., т. 3, ИЛ, М., 1949, стр. 340.
6. Словарь орг. соед., т. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 731.
7. Bellst., I (29).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.772+542.7+546.41+546.226.325

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ 20 и 50°C

А. П. МЕЛИКСЕТЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН, Ж. Г. ГУКАСЯН
и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет,
Армянский научно-исследовательский и проектный институт
цветной металлургии, Ереван

Поступило 18 V 1973

Методом кажущихся объемов и физико-химическими исследованиями свойств растворов (плотность, удельная электропроводность, вязкость) изучена тройная система $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при 20 и 50°.

На основании рентгенографических и термографических исследований, а также фазовых анализов осадков установлено, что при низких концентрациях серной кислоты молибдат кальция растворяется с образованием сульфата кальция и молибденовой кислоты. Начиная с 28—30% H_2SO_4 происходит дальнейшее растворение молибденовой кислоты с образованием сульфатных комплексов, а осадок представляет собой сульфат кальция; выше 80% H_2SO_4 образуется бисульфат кальция.

Рис. 4, библиографические ссылки 5.

При обжиге молибденовых концентратов молибденит окисляется до трехокси молибдена, которая, частично взаимодействуя с окисью кальция, образует молибдат кальция. Последний в процессе аммиачного выщелачивания огарка не растворяется в аммиачной воде и практически полностью остается в кеках.

Ранее нами была разработана технология извлечения молибдена из отвалов производства молибдата аммония обработкой их 30—40% растворами серной кислоты [1], с переводом молибдена на 95—96% в раствор.

Для выявления химизма процесса взаимодействия молибдата кальция с серной кислотой методом кажущихся объемов и физико-химическими исследованиями свойств растворов была изучена тройная система $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при 20 и 50°.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были взяты синтезированный молибдат кальция состава: Mo—47,3%, Ca—19,04% и серная кислота марки «х.ч.» с уд. весом 1,83.

В 100 мл мензурку вносилось по 10 г CaMoO_4 и 100 мл раствора серной кислоты концентрации от 3 до 94%. После перемешивания пульпы мензурки устанавливались в термостат, где поддерживалась постоянная температура ($\pm 0,5^\circ$). Периодическим измерением объема образовавшегося осадка, а также определением количества молибдена в растворе устанавливалось время наступления равновесия в системе.

Равновесный раствор отделялся от осадка фильтрованием. Полученные продукты подвергались химическому анализу, кальций в растворе определялся методом перманганатометрического титрования [2], молибден и сульфат ионы (SO_4^{2-})—весовым методом [3], фильтрат и осадок подвергались физико-химическому изучению. Удельная электропроводность фильтратов измерялась по мостовой схеме компенсационным методом, вязкость—капиллярным вискозиметром, плотность—пикнометром. Осадки подвергались рентгенографическому и термографическому исследованию.

Обсуждение результатов

Как видно из полученных данных (рис. 1 и 4), с увеличением концентрации кислоты степень извлечения молибдена в раствор увеличивается, достигая максимального значения (95—96%) при обработке CaMoO_4 30—40% раствором H_2SO_4 . Дальнейшее увеличение концентрации кислоты практически не влияет на растворение молибдата кальция.

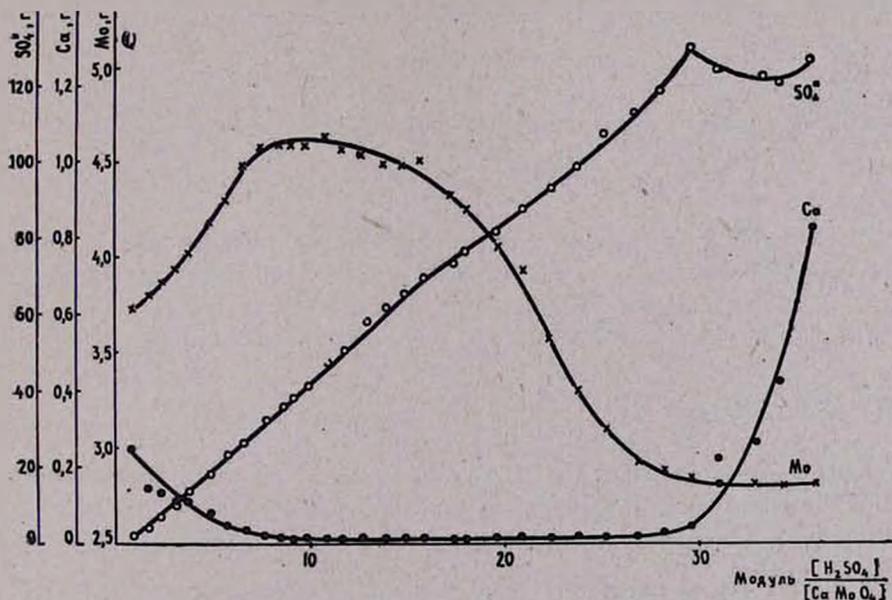


Рис. 1. Зависимость концентрации (Mo, SO_4 и Ca) от мольного отношения

$$\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{CaMoO}_4]} \text{ при } 20^\circ.$$

Увеличение степени перехода молибдена в раствор с повышением концентрации H_2SO_4 , вероятно, можно объяснить образованием сложных полиионов, зависящим от концентрации молибдена и кислотности среды.

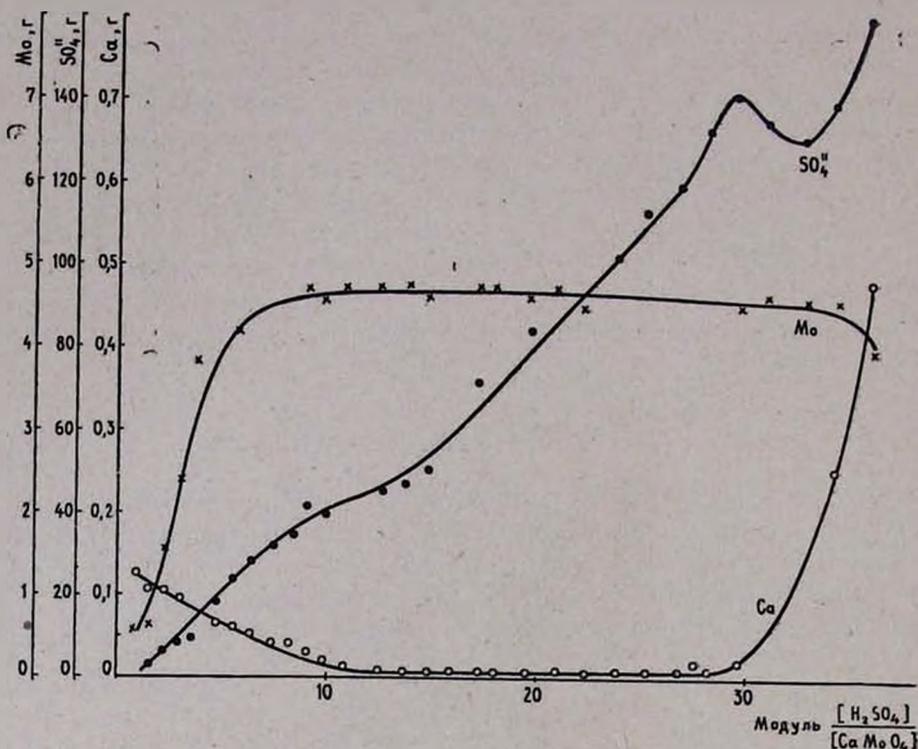
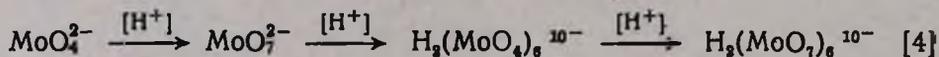


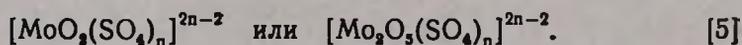
Рис. 2. Зависимость концентрации (Mo, SO₄ и Ca) от мольного отношения

$$\frac{[H_2SO_4]}{[CaMoO_4]} \text{ при } 50^\circ.$$

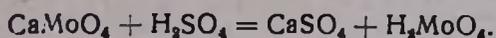
Известно [4,5], что в зависимости от pH среды полимеризация ионов молибдена протекает через ряд стадий, начиная от простых ионов до высокополимеризованных анионов полимолибденовых кислот, достигая максимального значения при pH 1,5, согласно уравнению:



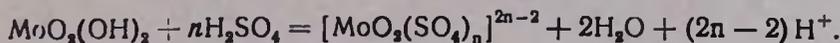
Повышение кислотности приводит к деполимеризации анионной формы молибдена и образованию катионных форм MoO_2^{2+} , $Mo_2O_5^{2+}$, $Mo_3O_8^{2+}$, которые образуют сульфатные комплексные соединения:



Таким образом, в процессе растворения молибдата кальция участвуют как ионы водорода, так и ионы SO_4^{2-} . Вероятно, взаимодействие происходит согласно уравнению



В дальнейшем CaSO_4 и H_2MoO_4 переходят в осадок, на что указывают незначительное содержание Ca^{2+} и низкое содержание молибдена в растворе. Дальнейшее повышение концентрации H_2SO_4 приводит к растворению молибденовой кислоты согласно схеме



Как видно из кр. 2 рис. 1 и 2, до определенной концентрации H_2SO_4 (30 до 80%) содержание кальция в растворе вследствие осаждения CaSO_4 незначительно, а выше растворимость увеличивается в избытке серной кислоты и образуется растворимый бисульфат кальция.

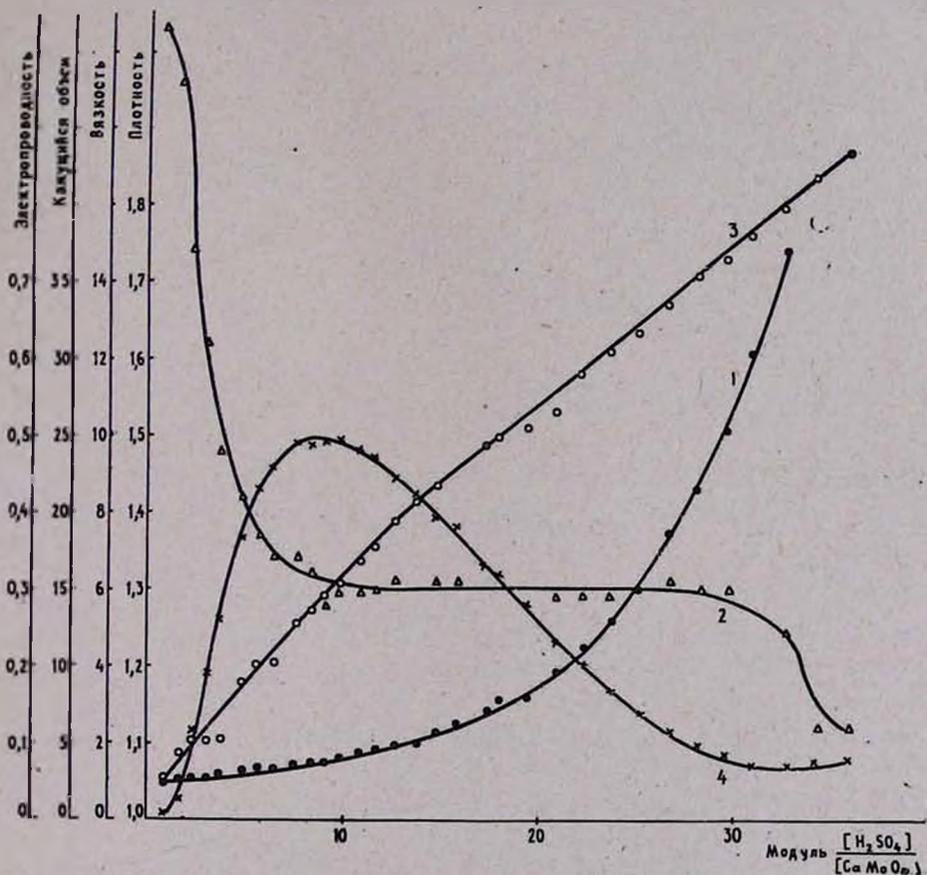


Рис. 1. Зависимость плотности (1), кажущегося объема осадка (2), вязкости (3) и удельной электропроводности (4) от мольного отношения $\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{CaMoO}_4]}$ при 20° .

Для подтверждения этого были проведены физико-химические исследования осадков.

Дериватограммы осадков, полученных из различных полей, результаты рентгенографических исследований и химический анализ осадков

показывают, что в интервале низких концентраций серной кислоты (3—28%) осадки представляют собой смесь сульфата кальция и молибденовой кислоты.

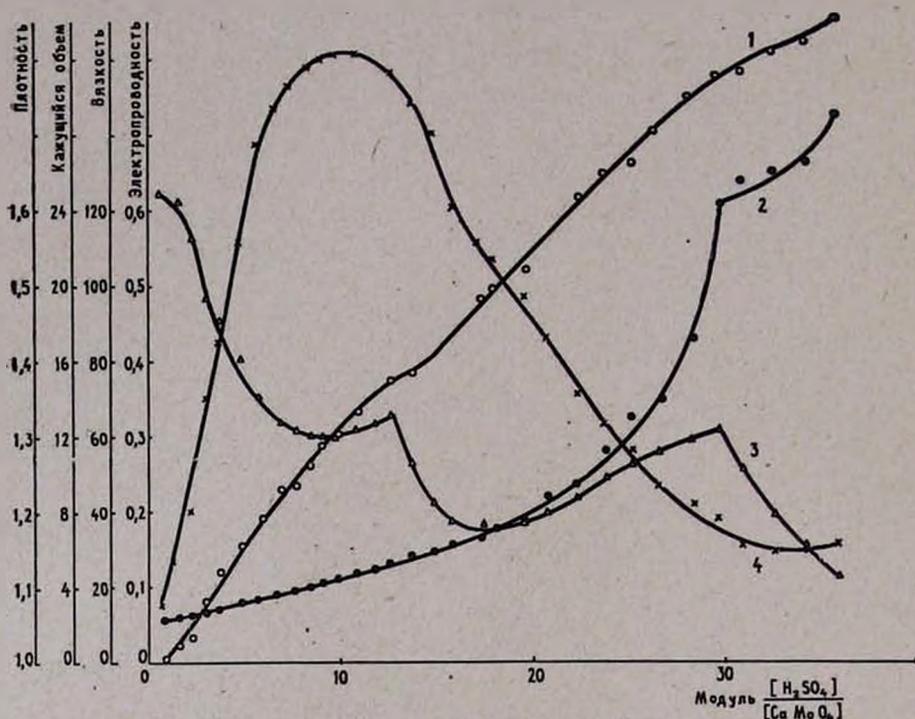


Рис. 4. Зависимость плотности (1), кажущегося объема (2), вязкости (3) и удельной электропроводности (4) от мольного отношения $\frac{[H_2SO_4]}{[CaMoO_4]}$ при 50°.

Осадки, полученные в серии опытов, проведенных при более высоких концентрациях серной кислоты (30—80%), преимущественно состоят из $CaSO_4$ и молибденовой кислоты, чем и обуславливается высокое содержание молибдена в растворе (95—96%). Именно этот факт указывает на то, что осадок не может представлять собой $CaMoO_4$, а является $CaSO_4$, более труднорастворимый, чем $CaMoO_4$. Анализ осадка также указывает на существование $CaSO_4$ (Ca —34,98, SO_4^{2-} — 65%).

При концентрациях H_2SO_4 выше 80% осадок состоит преимущественно из бисульфата кальция, растворимость которого больше растворимости $CaSO_4$, чем и можно объяснить увеличение перехода ионов Ca в раствор. Химический анализ также подтверждает образование бисульфата кальция (Ca —18,43, HSO_4^- 83,62%).

Точно установить состав сульфатного комплекса молибдена этим методом нам не удалось, ввиду постоянного наличия избытка серной кислоты. Состав комплекса (как и предполагается в литературе) представляется в виде $H_{2n+2}MoO_2(SO_4)_n$ при n 3—6.

Такое предположение можно сделать, исходя из теории молекулярных орбиталей SO_4^{2-} : анионы полностью насыщены, а у MoO_4^{2+} ионов d^2sp^3 и $d^3s(sp^3)$ гибридные состояния, что соответствует координационным числам 6 и 4.

ՄՄՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԵՋ 20 ԵՎ 50°-ՈՒՄ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԱՆՑՅԱՆ, Ժ. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Թվացող ծավալների եղանակով և լուծույթների հատկությունների (խրտություն, մածուցիկություն, տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն) ֆիզիկա-քիմիական հետազոտության միջոցով ուսումնասիրված է $CaMoO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ բաղադրյալ համակարգը 20 և 50°-ում:

Ռենտգենոգրաֆիական և թերմոգրաֆիական հետազոտություններով նստվածքների ֆազային անալիզով հաստատվեց, որ ծծմբական թթվի նոսր կոնցենտրացիաների դեպքում կալցիումի մոլիբդատը լուծվում է, գոյացնելով կալցիումի սուլֆատ և մոլիբդենական թթու: Թթվի 26—30% կոնցենտրացիայից սկսվում է մոլիբդենական թթվի հետագա լուծվելը և կալցիումի սուլֆատի գոյանալը: Ծծմբական թթվի 80%-ից բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում նստվածքն իրենից ներկայացնում է կալցիումի բիսուլֆատ:

SOLUBILITY OF CALCIUM MOLYBDATE IN SULPHURIC ACID OF 20 AND 50°C

A. P. MELIKSETIAN, E. E. GHAPANTSIAN, Zh. H. GHOUKASSIAN and H. G. BABAYAN

The solubility diagram of three component system $MoO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ has been studied at 20 and 50°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Науч. сообщения Армнипроцветмета, № 1,2 (1973).
2. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, Изд. «Высшая школа», М., 1962, стр. 384.
3. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. «Химическая литература», М., 1957.
4. Б. Н. Ласкорин, А. Г. Маурина, Р. А. Свиридова, Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1973.
5. А. К. Бабко, Б. И. Набиванец, ЖНХ, М., 2. 2085, 1957.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Л. А. ГРИГОРЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 VI 1973

Исследована возможность применения основного красителя акридинового желтого (АЖ) для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств таллия.

Установлены оптимальные условия, при которых наблюдается максимальная интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов: длина волны флуоресцентного излучения (495 нм), кислотность водной фазы (рН 1,0—0,4), концентрация реагента красителя ($> 2,0 \cdot 10^{-5}$ М), порог чувствительности 0,003 мкг/мл. Исследовано влияние сопутствующих и посторонних ионов на яркость флуоресценции соединения таллия. Метод применен для определения таллия в алюмосиликатных породах.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Для определения микроколичеств таллия наиболее распространены экстракционно-фотометрические методы. Однако в последние годы для аналитического определения ряда элементов, в том числе и для таллия, успешно используются также флуоресцирующие свойства некоторых основных красителей, образующих с анионами этих элементов экстрагирующиеся органическими растворителями соединения.

Предложены методы с использованием в качестве реагентов ксантеновых красителей: родамина С и родамина 6Ж [1—6], обладающих, однако, малой селективностью и чувствительностью. Описано флуориметрическое определение Тl красителями акридинового ряда: акридиновым оранжевым и акрифлавином [7—8].

Данная статья имеет целью выяснить возможность применения основного красителя акридинового желтого (АЖ) в качестве реагента для экстракционно-флуориметрического определения таллия.

Исходный раствор таллия готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия (I) в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Для окисления таллия (I) в таллий (III) использовали свежеприготовленную хлорную воду. Раствор реагента-красителя (АЖ) получали растворением соответствующей его навески в дистиллированной воде. В связи с некоторой неустойчивостью водного раствора АЖ использовали его свежеприготовленные растворы.

Яркость свечения каждого экстракта измеряли на приборе, смонтированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1, с лампой накаливания (8 в, 25 вт). Первичными светофильтрами служили образцовые цветные стекла СЗС-22+СС-4, вторичным—стекло ЖС-17.

Спектр флуоресценции был снят на спектрофлуориметре марки «Hitachi», а спектр поглощения—на спектрофотометре СФ-4А. Максимум поглощения экстракта хлороталлата АЖ наблюдается при 450—452 нм [9], а максимум флуоресцентного испускания—при 495 нм.

Для выяснения оптимальных условий экстракций была изучена зависимость яркости флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлороталлата АЖ от кислотности водной фазы и концентрации реагента-красителя.

Экстракты трехкомпонентного соединения таллия с АЖ обладают постоянной яркостью свечения в интервале кислотности водной фазы рН 1,0—0,4 по HCl (рис.).

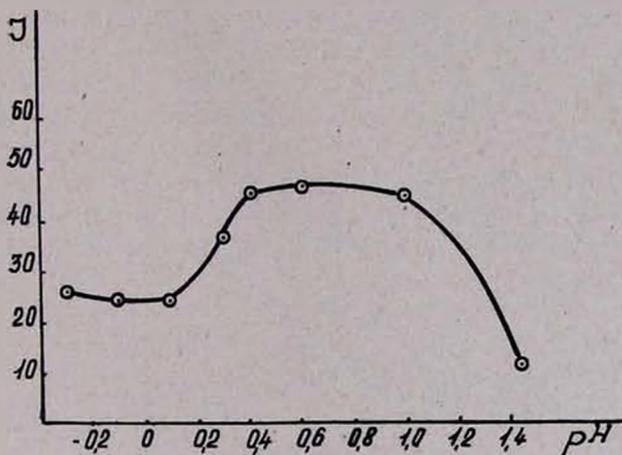


Рис. Влияние кислотности водной фазы на интенсивность флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлороталлата АЖ. $[TiCl_4] = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М, $[АЖ] = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М.

Из $2,0 \cdot 10^{-5}$ М по реагенту растворов соединение таллия максимально извлекается однократной экстракцией в течение 1 мин. Полнота извлечения таллия обеспечивается использованием 6 мл экстрагента (при 10 мл водной фазы), т. е. имеет место и одновременное концентрирование таллия, за счет чего повышается чувствительность определения. Прямолинейная зависимость яркости флуоресценции экстрактов от содержания таллия показана в интервале концентрации 0,003—0,2 мкг Тl/мл водной фазы. Чувствительность метода, оцененная по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов, составляет 0,003 мкг Тl/мл. Возможность определения указанного количества таллия была подтверждена экспериментально.

Об избирательности экстракции хлороталлата АЖ можно судить по данным табл. 1.

Метод осуществим и в 0,5М по SO_4^{2-} иону растворах. Определению мешают Sb(V) , Au(III) , Hg(II) , NO_3 . Мешающее влияние этих элементов устраняется предварительной избирательной экстракцией таллия бутилацетатом из 3 н солянокислой среды.

Таблица 1

Избирательность экстракционно-флуориметрического определения таллия АЖ,
 $[\text{TlCl}_4^-] = 2,5 \cdot 10^{-7}$, $\text{pH} = 0,6$

Ион	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{TlCl}_4^-]}$	Ион	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{TlCl}_4^-]}$
Co	$2 \cdot 10^6$	Fe (III)	$1,6 \cdot 10^5$
Ni	$2 \cdot 10^6$	In	$1 \cdot 10^4$
Cd	$1 \cdot 10^6$	Ga	6.10
Cu	$1 \cdot 10^6$	Al	$6 \cdot 10^5$
Zn	$3 \cdot 10^5$	As (V)	$1,3 \cdot 10^4$
Pb	$6,5 \cdot 10^3$		

* Концентрация постороннего иона.

На основании полученных данных разработан метод экстракционно-флуориметрического определения таллия в алюмосиликатных породах. Надежность и чувствительность метода проверены введением добавок (табл. 2).

Таблица 2

Результаты экстракционно-флуориметрического определения таллия основным красителем АЖ

Исследуемый образец	Введено Tl, мкг	Найдено Tl, мкг	Найдено Tl в образцах, мкг	Содержание Tl в образце, $\% \cdot 10^5$	Доверит. интервал, $\alpha = 0,95$	Относит. квадратич. ошибка, $\%_e$
Кварцевый диорит № 432	0,5	0,725	0,225	5,6	$(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \%$	7
	1,0	1,244	0,244	6,1		
	1,5	1,725	0,225	5,6		
	2,0	2,206	0,206	5,2		
Гранодиорит № 519	0,5	0,793	0,293	7,3	$(6,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \%$	7
	1,0	1,255	0,255	6,4		
	1,5	1,758	0,258	6,5		
	2,0	2,288	0,288	7,2		

Ход определения. Навеску силиката разлагают фтористоводородной кислотой. После полного разложения породы раствор упаривают досуха и несколько раз обрабатывают конц. HCl . Остаток растворяют в 25 мл 3 н соляной кислоты. Приливают 1 мл 10% раствора нитрита натрия и оставляют на 5 мин. Избыток нитрита удаляют 0,5 мл насыщенного раствора мочевины. К этому раствору добавляют равный объем бутилаце-

тата и экстрагируют 1—2 мин. После разделения фаз полученный экстракт промывают небольшим объемом 3 н соляной кислоты и осторожным нагреванием отгоняют бутилацетат. Сухой остаток растворяют в 0,1—0,25 н соляной кислоте и доводят той же кислотой до объема 25 мл. К аликвотной части полученного раствора приливают раствор красителя до $2,0 \cdot 10^{-5}$ М его концентрации в конечном объеме водной фазы. Объем последней доводят 0,1—0,25 н HCl до 10 мл и экстрагируют 6 мл дихлорэтана 1—2 мин. Измеряют яркость флуоресценции экстракта. Содержание Tl определяют с использованием метода добавок.

ԹԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՒՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ
ԱԿՐԻՆԻՆԱՅԻՆ ԴԵԴԼԻՆՈՎ

Լ. Հ. ԴՐԻԴՐՅԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է թալիումի հետքային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ եղանակ, հիմնված ակրիդինային դեղինի և քլորթալատի առաջացրած միացության դիքլորէթանային էքստրակտների ֆլուորեսցենցման պայծառության շափման վրա: էքստրակտների ֆլուորեսցենցման առավելագույն արժեքը դիտվում է 495 նմ երկարության ալիքի տակ: Դիքլորէթանով առավելագույն էքստրակցիան տեղի ունի, երբ ջրային ֆազի pH-ը 0,4—1,0 է, իսկ ակրիդինային դեղինի կոնցենտրացիան՝ $2 \cdot 10^{-5}$ Մ: Թալիումի որոշման նվազագույն սահմանը 0,005 մկգ/մլ է:

Ուսումնասիրված է նաև թալիումին տեղեկցող մի շարք տարրերի ազդեցությունը էքստրակտի ֆլուորեսցենցման պայծառության վրա:

Որոշողը կիրառված է բնական ալյումասիլիկատներում թալիումի որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF
THALLIUM WITH ACRIDINE YELLOW

L. H. GRIGORIAN, V. Zh. ARTSRUNI and V. M. TARAYAN

An extraction-fluorometric method for the determination of traces of thallium has been worked out by measuring the intensity of fluorescence of dichlorethan extracts of thallium chloride using acridine yellow.

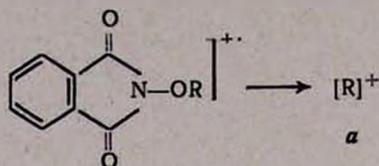
Maximum fluorescence is observed at 495 nm. wavelength. Maximum extraction occurs at pH 0,4—1,0, and acridine yellow concentration equal to $2 \cdot 10^{-5}$ M. Minimum limit of determination of thallium is 0,005 mg/ml.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Ontshi, Bull. Chem. Soc., Japan, 30, 827 (1957).
2. R. Kluffmüller, Z. Anal. Chemie. 157, 81 (1957).
3. К. П. Столяров, Вестник Лен. ун-та, 10, 149.

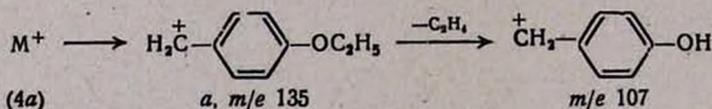
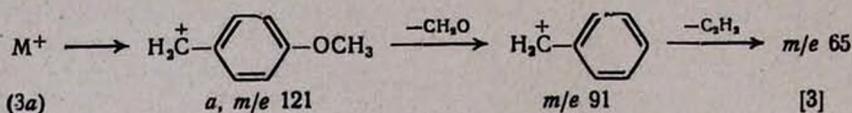
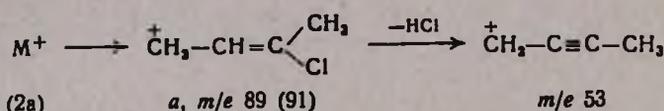
4. В. М. Владимирова, Н. К. Давидович, Методы анализа хим. реактивов и препаратов, Информ. бюлл., 4, ИРЕА, 1962.
5. В. М. Владимирова, Н. К. Давидович, Промышленность хим. реактивов, Информ. бюлл., 4, ИРЕА, 1964.
6. И. А. Блюм, А. И. Чувилова, ЖАХ, 25, 18 (1970).
7. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).
8. В. М. Тараян, Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 26, 996 (1973).
9. В. Ж. Арцруни, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 27, 106 (1974).

лизуется на 4-алкоксибензильном и γ -хлоркрогильном радикалах.

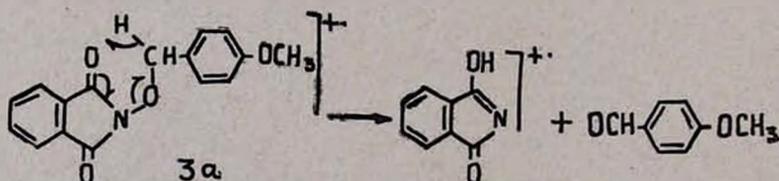


Данный распад является основным процессом при фрагментации изученных нами производных N-оксифталимида. Поэтому ион *a* является характеристичным, по которому можно установить природу радикала R.

Следующие по интенсивности пики в спектрах соединений 2a—4a — пики ионов, которые образуются при дальнейшем распаде иона *a*.



Другим характеристичным фрагментом в спектрах соединений 2a—4a является пик иона с m/e 147 (ион *b*). Этот перегруппировочный ион включает фталимидную часть молекулы. Ион *b*, по-видимому, образуется через шестичленное циклическое переходное состояние с перегруппировкой одного атома водорода и элиминированием нейтральной молекулы *n*-алкоксибензальдегида.

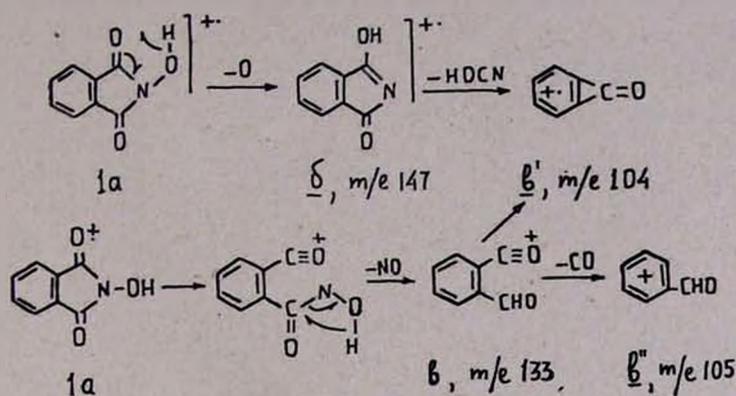


Ион *b* и ионы, образующиеся при дальнейшем его распаде, могут быть использованы для идентификации фталимидной части молекулы.

Для более детального изучения закономерности распада фталимидной части молекулы был снят масс-спектр N-оксифталимида (соед. 1a).

Пик молекулярного иона в спектре соединения 1a имеет максимальную интенсивность. Распад молекулярного иона начинается с выброса

атома кислорода и NO. Возможно, механизм выброса O и NO протекает по следующей схеме:



Ион β' частично образуется непосредственно из молекулярного иона, что подтверждается наличием пика иона с m/e 104 в масс-спектрах соединений 3а—4а (рис. 1).

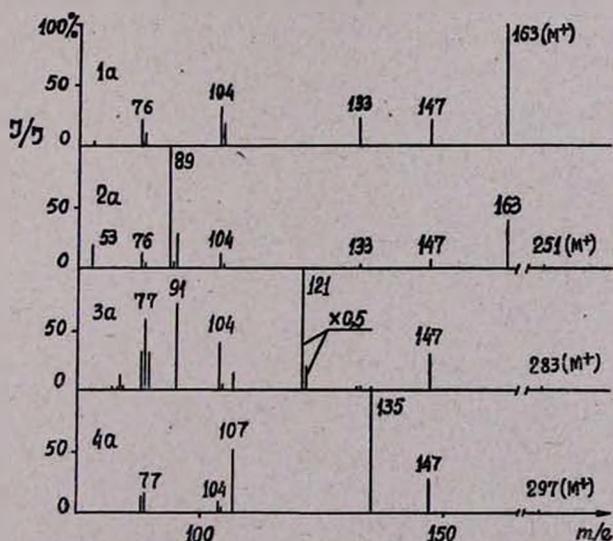
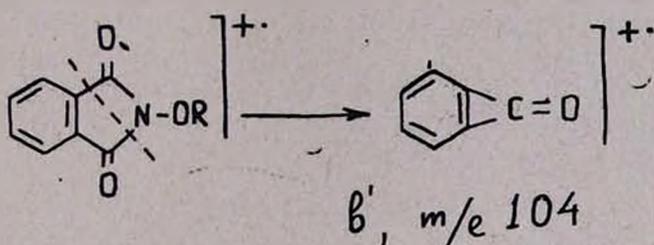
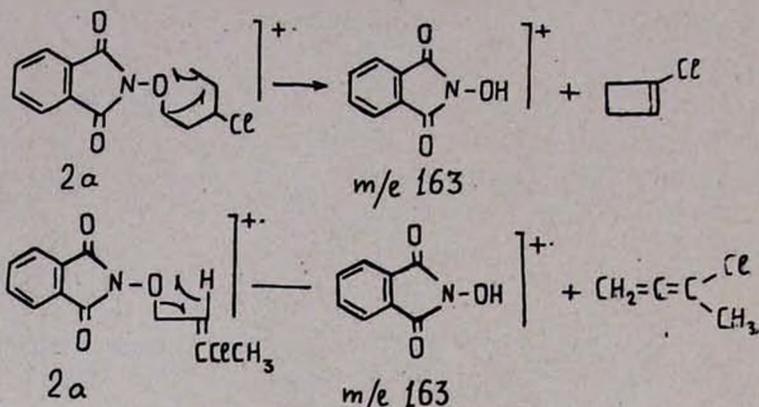


Рис. 1. Масс-спектры 1а—4а.

Ионы *b* и *b'* присутствуют во всех спектрах изученных *O*-производных *N*-оксифталимида. Кроме того, в спектре *O*-(γ -хлоркротил)-*N*-оксифталимида (соед. 2а) присутствует пик иона *v* и иона *N*-оксифталимида. Последний ион, по-видимому, образуется по одному из приведенных механизмов:



б. Фрагментация гидрохлоридов *O*-замещенных производных гидроксилamina, в основном, сходна с *O*-производными *N*-оксифталимида. Пики молекулярных ионов* в спектрах изученных соединений (26—46) составляют 0,1—0,01% интенсивности максимального пика, что затрудняет их регистрацию. Доминирующим процессом также является разрыв *O*—*C*-связи с локализацией заряда на *R*.

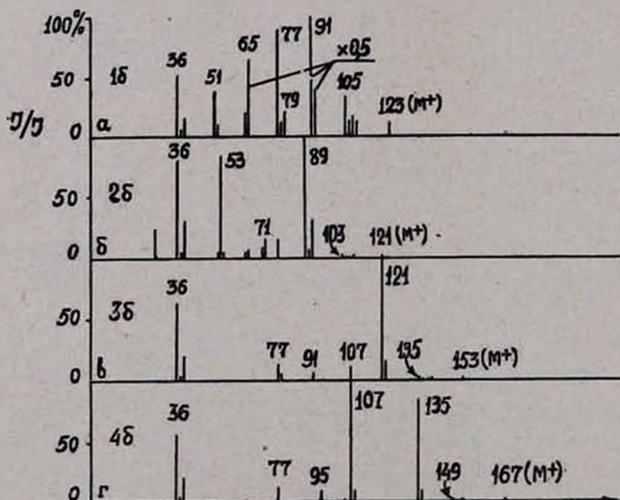
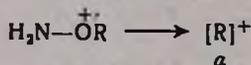


Рис. 2. Масс-спектры 16—46.

* Подразумевается молекулярный ион основания.

Несмотря на малую интенсивность пиков ионов $(M-15)^+$, $(M-16)^+$, $(M-17)^+$ и $(M-18)^+$, они с ионом a могут быть весьма полезными для идентификации соединений данного класса, в частности для косвенного определения молекулярного веса исследуемого соединения при отсутствии в спектре молекулярного пика.

Экспериментальная часть

Масс-спектры снимали на приборе МХ-1303. Образец прямо вводили в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 80—120°.

ՀԻՂՐՕՔՍԻՆԱՄԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ Օ-ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ

Ռ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ Լ Ք. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մասամնասիրված են հիդրօքսիլամֆինի և N-օքսիֆթալիմիդի Օ-ածանցյալների մասս-սպեկտրները:

Իոնների մեծ մասի կառուցվածքն ապացուցված է համապատասխան պիկերի տեղաշարժով: Մոլեկուլային իոնների պիկերի ինտենսիվությունը ընչին է: Առավելագույն ինտենսիվություն ցուցաբերում են այն իոնները, որոնք գոյանում են C-O-կապի ճեղքմամբ և այդ իոնի հետագա տրոհմամբ:

MASS-SPECTRA OF SOME O-DERIVATIVES OF HYDROXYLAMINE

R. G. MIRZOYAN and T. A. KHACHATOURIAN

The mass-spectra of O-derivatives of N-hydroxyphthalimide and hydroxylamine have been studied. The structures of several fragments have been confirmed by the shifts of the corresponding peaks. The peaks of ion-molecules have insignificant intensities. Ions formed on cleavage of the O-C-bond and also the products of their further decomposition have peaks exhibiting maximal intensities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 610 (1969).
2. B. J. R. Nicolans, G. Paganl, E. Testa, Helv. Chim. Acta, 45, 1381 (1962).
3. C. S. Barnes, J. L. Occolowitz, Austral. J. Chem., 16, 219 (1963).
4. S. Meyerson, P. N. Pylander, E. L. Eitel, J. D. McCollum, J. Am. Chem. Sci., 81, 2206 (1959).
5. J. S. Shannon, Austral. J. Chem., 15, 265 (1962).

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕКИСЕИ С ХОРОШО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ АМИН- ЗАМЕЩЕННЫМИ ОКСАДИАЗОЛА, ОКСАЗОЛА И БЕНЗОИЛЭТИЛЕНА

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 26 VI 1973

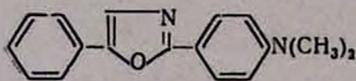
Обнаружена хемилюминесценция в реакции дициклогексилпероксидикарбоната с диметиланилином, замещенным в *л*-положении хорошо флуоресцирующими группами—оксазолом, оксадиазолом и бензоилэтиленом. Сравнение интенсивностей хемилюминесценции и реакционной способности аминов, а также спектров хемилюминесценции и флуоресценции показывает, что выход хемилюминесценции гораздо выше, чем с незамещенным диметиланилином, и энергия реакции «перетекает» к флуоресцентной части молекулы продукта, по-видимому, в момент его образования.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

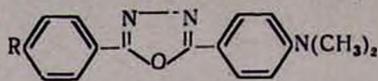
Хемилюминесценция наблюдается при реакциях различных аминов с разными перекисями [1—7]. Исследование систем типа ароматический амин—перекись показало, что реакция идет в две (если не больше) стадии: I) окисление исходного амина перекисью, II) окисление нового амин-продукта первой стадии—перекисью; причем обе стадии являются хемилюминесцентными [2,3].

В реакции *N,N*-диметиланилина (ДМА) с дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦГПК) выходы хемилюминесценции I и II стадий составляют соответственно 10^{-11} и 10^{-10} квантов на акт реакции между амином и перекисью, а константа скорости первой стадии в десять раз больше константы скорости второй стадии [3]. Спектральные и кинетические данные указывают на параллельное образование в каждой из стадий более одного эмиттера хемилюминесценции.

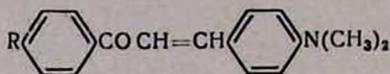
В данной работе показано, что хемилюминесценция становится более интенсивной, когда в ДМА вводятся хорошо флуоресцирующие группы. Исследована реакция с ДЦГПК производных ДМА, замещенных в *л*-положении к группе $N(CH_3)_2$: фенилоксазолом (I), фенилоксадиазолом (II и III) и бензоилэтиленом (IV—VIII). Наиболее подробно изучены соединения I—V.



I



II, R≡H; III, R≡Cl.

IV, R≡H; V, R≡Cl; VI, R≡Br; VII, R≡NO₂; VIII, R≡OCH₃.

Люминесцентные свойства молекул I—III практически не зависят от наличия или отсутствия диметиламиногруппы, они флуоресцируют с квантовым выходом 60—70, IV—0,03, V—0,06% (в толуоле) [8].

Экспериментальная часть

Освобожденные от воздуха растворы аминов и ДЦГПК в бензоле смешивали в стеклянном вакуумируемом сосуде, установленном перед фотоумножителем или входной щелью светосильного монохроматора [9]. Спектры флуоресценции записывали в тех же условиях (растворитель, монохроматор), что и при записи спектров хемилюминесценции. Растворы аминов в бензоле $\sim 10^{-4}$ М помещали в кювету из плавленого кварца и возбуждали фронтально светом 313 нм, выделяемым монохроматором ЗМР-3 из излучения ртутной лампы низкого давления. Другие детали методики приведены в работе [2].

Результаты опытов и их обсуждение

В реакциях ДЦГПК с оксадиазолами II и III интенсивность свечения максимальна в момент смешивания реагентов и падает в течение нескольких минут, а затем медленно проходит через новый максимум. В реакциях с этиленпроизводными интенсивность сначала растет, достигая максимального значения, а затем падает (рис. 1). Введение кислорода не изменяет характера кинетических кривых хемилюминесценции, но интенсивность при этом увеличивается в несколько раз. Характер кинетических кривых согласуется с представлением [3] о стадийности реакции I, сохраняющейся, по-видимому, и для замещенных диметиланилинов.

Спектры хемилюминесценции практически совпадают со спектрами флуоресценции исходных веществ (рис. 2). Вообще говоря, эмиттерами хемилюминесценции являются не исходные реагенты, а продукты их превращений (если только не происходит перенос энергии от продуктов к исходным соединениям). Однако в данном случае люминофорные группы не затрагиваются реакцией (см. ниже), а спектры флуоресценции исследованных аминов слабо зависят от заместителей в аминной группе, поскольку они не включены в систему сопряженных связей. Поэтому совпадение спектров на рис. 2 неудивительно.

При сравнении интенсивностей хемилюминесценции нужно учитывать реакционную способность реагентов (аналог скорости возбуждения при фотолюминесценции). Нами сравнивалась реакционная способность люминесцирующих производных диметиланилина и соответствующих веществ (оксазолов, оксадиазолов и этиленов), содержащих и не содержащих группу $N(CH_3)_2$. За меру реакционной способности была принята скорость расходования ДЦГПК, измеряемая йодометрически. Вторая группа веществ оказалась не реакционноспособной, и можно было сделать вывод о том, что реакционноспособным участком молекул является диметиламинная группа.

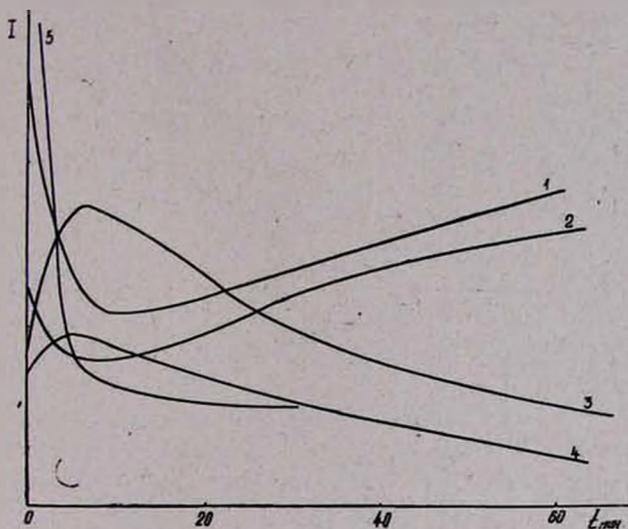


Рис. 1. Кинетические кривые хемилюминесценции при 23° и следующих начальных концентрациях ДЦГПК: 1. [III] — $2,08 \cdot 10^{-2}$ М; 2. [I] — $1,35 \cdot 10^{-2}$ М; 3. [V] — $2,5 \cdot 10^{-2}$ М; 4. [IV] — $2,5 \cdot 10^{-2}$ М; 5. [II] — $2,5 \cdot 10^{-2}$ М.

Йодометрически была исследована также кинетика расходования ДЦГПК в реакциях с различными аминами. При равных начальных концентрациях ДЦГПК и амина реакция следует кинетическому закону второго порядка (рис. 3)

$$1/[\text{ДЦГПК}] = 1/[\text{ДЦГПК}]_0 + kt.$$

Бимолекулярные константы скорости k различны для разных соединений, но все они меньше, чем для реакции ДЦГПК с ДМА (табл.). Бимолекулярный закон расходования перекиси соблюдается до глубины превращения 30—50%. На больших глубинах наблюдаются отклонения от бимолекулярного закона, т. е. те же характерные для ДЦГПК с ДМА особенности, обусловленные стадийностью реакции [3].

Для оценки выхода хемилюминесценции η использовались два приближенных метода. Первый метод основан на определении светосумм свечения:

$$\Sigma = \int Idt = \int \eta \left(-\frac{d[\text{ДЦГПК}]}{dt} \right) dt = -\eta \int d[\text{ДЦГПК}]$$

или, если светосумма определяется от начала реакции до полного израсходования реагента

$$\Sigma = \eta [\text{ДЦГПК}]_0.$$

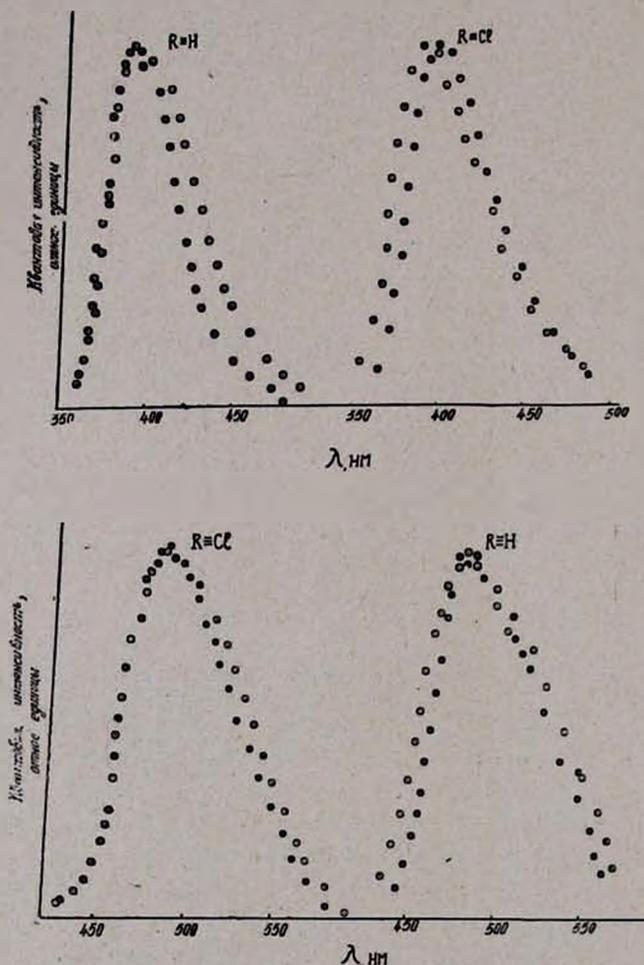


Рис. 2. а) Спектры хемилюминесценции \odot реакции ДЦГПК с II и III (из табл.) и \bullet флуоресценции этих же аминов. $[\text{ДЦГПК}] = 2 \cdot 10^{-1}$ М; $[\text{II и III}] = 10^{-3}$ М; \bullet $[\text{II и III}] = 10^{-4}$ М. б) Спектры хемилюминесценции \odot реакции ДЦГПК с IV и V (из табл.), и \bullet флуоресценции указанных аминов $[\text{ДЦГПК}] = 2 \cdot 10^{-1}$ М, $[\text{IV и V}] = 10^{-3}$ М, \bullet $[\text{IV и V}] = 10^{-4}$ М.

Щели 7×9 мм, бензол. Температура 23° .

Таким образом, поскольку в данной серии опытов начальные концентрации ДЦГПК были одинаковы— $2,5 \cdot 10^{-3}$ М, относительные выходы хе-

милюминесценции были просто равны отношению светосумм. Эти данные приведены в третьем столбце таблицы. Недостатком этого способа является то, что получаемые выходы, опирающиеся на начальную концентрацию одного из реагентов, отражают всю реакцию в целом.

Таблица

Кинетические и хемилюминесцентные параметры реакций ДЦГПК с люминофор-замещенными производными ДМА при 25°

А м и н	$k, л./моль \cdot сек$	Относительный выход хемилюминесценции, оцененный по:		$1/k$ [ДЦГПК] ₀ , мин
		светосумме	интенсивности	
Диметиланилин	0,2–0,3	1	1	3
Оксазол I	0,035	70	60	20
Оксадиазол II	0,023	10	40	30
Оксадиазол III	0,017	150	260	40
Этилен IV	0,044	100	170	17
Этилен V	0,043	120	230	17

Второй метод позволяет оценить выход хемилюминесценции, относя ее интенсивность в начале реакции к ее скорости (поскольку начальные концентрации одинаковы во всех опытах этой серии), пропорциональной константе скорости k . Так как экстраполяция интенсивности к нулевому моменту сопряжена с ошибками из-за «мертвого» смешивания, мы использовали значения, усредненные по времени за первые 10 минут реакции:

$$I_{cp} = -\eta (d[\text{ДЦГПК}]/dt)_{cp} = \eta k [\text{ДЦГПК}] [\text{Амин}]_{cp}$$

или

$$\eta = I_{cp}/k ([\text{ДЦГПК}] [\text{Амин}]_{cp})$$

Полученные выходы приведены в четвертом столбце таблицы.

Из таблицы видно, что: а) полученные двумя методами выходы неплохо согласуются между собой; б) они в десятки и сотни раз превышают выходы хемилюминесценции в реакции ДЦГПК с ДМА; в) выходы хемилюминесценции не коррелированы с квантовыми выходами флуоресценции соответствующих люминофорных групп.

Спектры хемилюминесценции (рис. 2) показывают, что в результате реакции ДЦГПК с аминами возбуждение сосредоточивается на люминофорном заместителе. В реакции ДЦГПК с ДМА [2,3] образуется более одного сорта эмиттеров, т. е. возбужденные продукты образуются как бы по нескольким каналам. Трудно предположить, что когда в реагенты введена люминофорная группа, различные каналы реакции равноправны по отношению к накачке энергии в люминофорную группу. Положение коротковолновой границы спектров хемилюминесценции (рис. 2) пока-

зывает, что электронно-возбужденный уровень эмиттера лежит на большой высоте—60—75 ккал/моль, согласующейся, однако, с энтальпией реакции—80 ккал/моль [2].

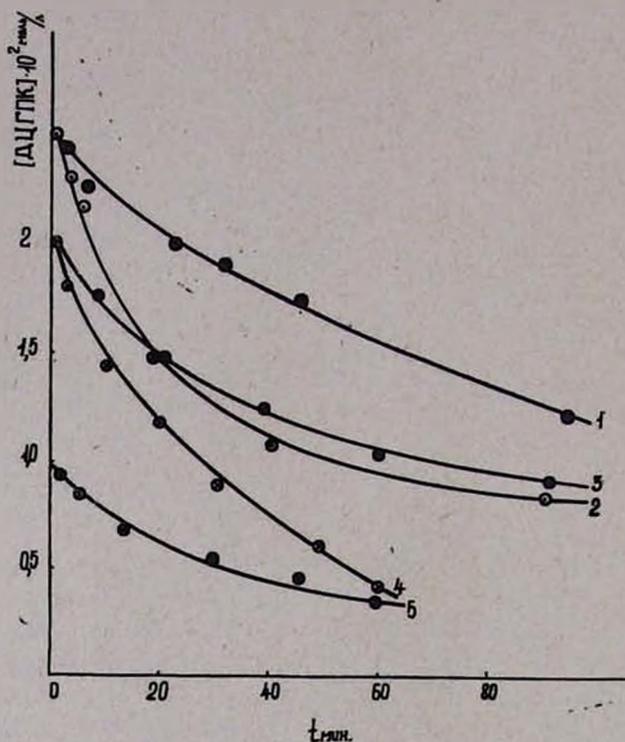


Рис. 3. Кинетика расходования ДЦГПК: 1. [ДЦГПК] = $2,5 \cdot 10^{-2}$ М, [I] = 10^{-2} М; 2. [ДЦГПК] = [II] = $2,5 \cdot 10^{-2}$ М; 3. [ДЦГПК] = [III] = $2 \cdot 10^{-2}$ М; 4. [ДЦГПК] = [IV] = $2 \cdot 10^{-2}$ М; 5. [ДЦГПК] = [V] = 10^{-2} М. Растворитель — бензол, 23°.

В хемилюминесценции системы ДЦГПК—ДМА проявляется испускание эмиттеров с более низко расположенными уровнями. Однако при введении в эту систему 9,10-дибромантрацена возникает его флуоресценция [2], показывающая, что дибромантрацен отбирает энергию от молекулы с достаточно высоким уровнем; испускание этой молекулы в отсутствие дибромантрацена пренебрежимо мало, но, по-видимому, как раз соответствует тому каналу, по которому происходит накачка химической энергии в продукт реакции ДЦГПК с хорошо люминесцирующими аминами. Отсюда следует, что по существу эффект усиления хемилюминесценции люминофорными группами гораздо больше, чем это следует из простого сопоставления выходов хемилюминесценции (табл.).

В литературе по хемилюминесценции доказан ряд механизмов возбуждения введенных в химическую систему люминофоров: 1. межмолеку-

кулярный перенос энергии на люминофор, не связанный химически с реагентами [9—11]; 2. внутримолекулярный перенос энергии на люминофорный заместитель [F] от реагирующей части молекулы [12—13] и 3. катализ люминоформ [F] разложения богатого энергией промежуточного продукта с одновременным возбуждением F [14].

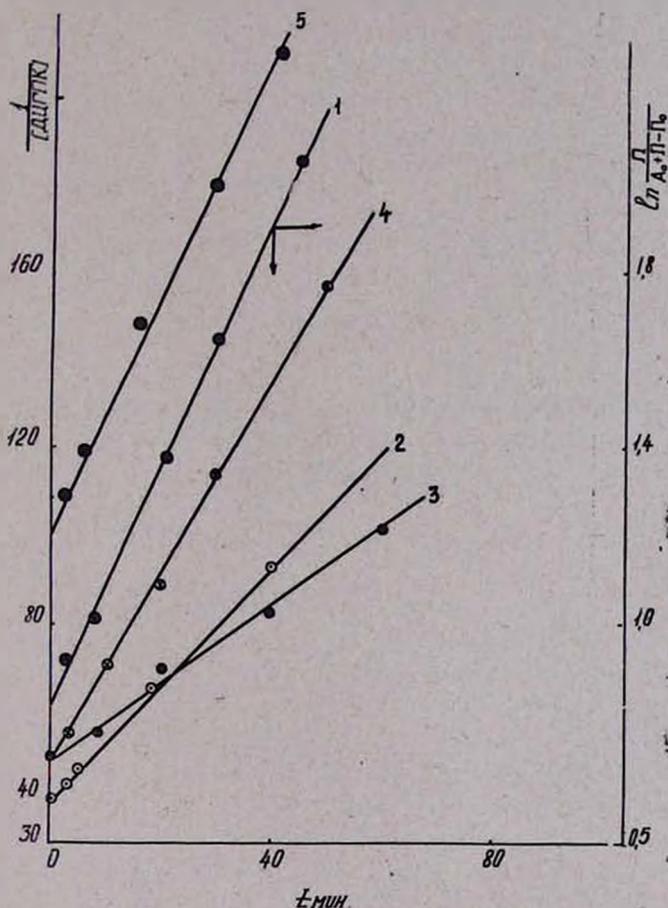


Рис. 4. Анаморфоза кинетических кривых рис. 3 в координатах кинетического уравнения второго порядка.

В исследованных нами реакциях можно представить себе два главных пути образования возбужденных продуктов, а) достаточно экзотермичен акт соединения свободных радикалов типа $R'-N(CH_3)CH_2$ (из амина; R' -люминофорная группировка) и $R''-O\cdot$ (из перекиси; R'' -цикло- C_6H_{11}). В этом случае, как и в системах Уайта [12 13], донор энергии отделен от акцептора группой CH_2 . б) может происходить нерадикальная синхронная реакция, в результате которой электрон возвращается к атому азота, возможно на возбужденную $2p_z$ -орбиталь, направленную параллельно $2p_z$ -орбиталям π -системы ближайшего бензольного кольца,

и, следовательно, включенную в n -систему молекулы. Поэтому эти изменения непосредственно затрагивают π -систему. Здесь трудно выделить стадию возбуждения и стадию переноса энергии, донор и акцептор. По-видимому, это единый процесс, и химическая энергия сразу переходит в энергию возбуждения. Этот механизм отличается от механизмов 1 и 2, но несколько напоминает механизм 3.

Оценим выход возбуждения хемилюминесценции в исследованных системах. Будем считать, что общий выход хемилюминесценции $\eta = \eta^* \gamma_{\text{фл}}$ на два порядка выше, чем в реакции ДЦГПК с ДМА, т. е. $10^{-9} - 10^{-8}$, квантовый выход люминесценции аминов ($\gamma_{\text{фл}}$) — порядка 10^{-1} . Тогда для η^* получим $10^{-8} - 10^{-7}$. Столь низкое значение объясняется, по-видимому, значительной высотой электронно-возбужденного уровня люминофорной группы и связанным с этим неблагоприятным распределением по энергиям скоростей заселения колебательных уровней возбужденного и основного электронных состояний.

ԳԵՐՕՔՍԻԴԵՆՐԻ ԵՎ ԼԱՎ ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑՎՈՂ ԱՄԻՆՈՎ ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ՕՔՍԱԶՈԼԻ, ՕՔՍԱԳԻԱԶՈԼԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈԻԼԷԹԻԼԵՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՔԻՄԻԱԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՆ

Ռ. Ֆ. ՎԱՍԻԼԵՎ և Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Դիցիկլոհեքսիլգերօքսիդի կարբոնատի և դիմեթիլանիլինի պարա-տեղում տեղակալված լավ ֆլուորեսցենցող օքսազոլ, օքսագիլազոլ և բենզոիլէթիլենային խմբերի ռեակցիտներում դիտված է ջիմիալյումինեսցենցիա: Նրա ինտենսիվությունը, ամինների ռեակցիտներում ապոլյումինեսցենցիայի և ֆլուորեսցենցիայի սպեկտրների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ շտեղակալված դիմեթիլանիլինի համեմատությամբ նշված ամինների դեպքում ջիմիալյումինեսցենցիայի ելքն ավելի մեծ է: Այդ բացատրվում է նրանով, որ վերջանյութի առաջացման մոմենտում, ռեակցիայի էներգիան օտեղափոխվում է վերջանյութի մոլեկուլի ֆլուորեսցենցող մասը:

CHEMILUMINESCENCE IN THE REACTIONS OF PEROXIDES WITH WELL LUMINESCENT AMINO-SUBSTITUTED OXAZOLE, OXADIAZOLE AND BENZOILETHYLENE

R. F. VASSILYEV and J. M. NALBANDIAN

Chemiluminescence in the reactions of dicyclohexylperoxidicarbonate with para substituted dimethylaniline oxazole, oxadiazole and benzolethylene has been observed.

Comparison of intensities of chemiluminescence, peroxide activity, as well as spectra of chemiluminescence and fluorescence of para substi-

tuted dimethylaniline with nonsubstituted oxazole, oxadiazole and benzothiolethylene shows that the yield of chemiluminescence is higher for substituted dimethylanilines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 733.
2. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Кин. и кат., 13, 1159 (1972).
3. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Кин. и кат., 13, 1392 (1971).
4. A. Kallnowska, Roczn. chem., 44, 2431 (1970).
5. L. Matlova, J. Pavlince and M. Lazar, European Polymer J. 6, 785 (1970).
6. С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, Ест. науки, № 3, 39 (1972).
7. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, Естеств. науки, № 2, 40 (1972).
8. Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. И. Григорьева, Б. М. Разовицкий, Л. М. Куцына, Ж. прикл. спектр., 13, 1065 (1970); С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. Ф. Лаврушин, Опт. и спектр., 23, 396 (1967).
9. Р. Ф. Васильев, Т. Н. Жучкова, С. М. Петухов, Опт. мех. пром., № 3, 2 (1963).
10. В. А. Беляков, Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1970.
11. В. А. Беляков, Р. Ф. Васильев, Молекулярная фотоника, Изд. «Наука», Л., 1970, стр. 70.
12. E. H. White, D. F. Roswell, J. Am. Chem. Soc., 89, 3944 (1967).
13. E. H. White, D. F. Roswell, Acc. Chem. Res., 3, 54 (1970).
14. M. M. Rauhut, Acc. Chem. Res., 2, 80 (1969).

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ TANACETUM
 MURIOPHYLLUM WILLD.

II. О СТРОЕНИИ ТАНАМИРИНА

В. А. МНАЦАКАНЯН и Л. В. РЕВАЗОВА

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

Поступило 20 IV 1973

На основании данных ИК, ЯМР и масс-спектропии для сесквитерпенового лактона танамирина, выделенного из *Tanacetum muriophyllum* Willd., предлагаются четыре вероятные гваянолидные структуры.

Рис. 2, библи. ссылок 5.

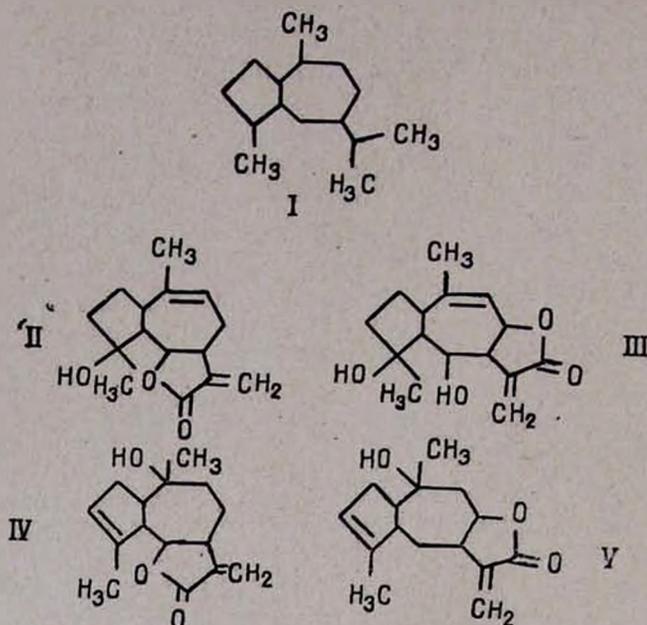
Ранее нами сообщалось [1] о выделении из *Tanacetum muriophyllum* Willd., наряду с лактоном гермакранового ряда—тамирином, другого кристаллического сесквитерпенового лактона с т. пл. 99—101°. Дальнейшее изучение физико-химических характеристик этого лактона позволило определить его как новое вещество и приписать ему название танамирин. Танамирин имеет молекулярную формулу $C_{15}H_{20}O_4$ и, по данным ИК спектра, является диоксилактоном: 3250, 3420—3480, 3590 cm^{-1} (2 OH) (рис. 1). Наличие двух спиртовых гидроксильных групп подтверждается также масс-спектрами танамирина и его ацетата. Фрагменты с m/e 246 и 228 в спектре танамирина соответствуют отщеплению одной и двух молекул воды от молекулярного иона (M^+ , m/e 264), фрагменты с m/e 288, 246 и 228 в спектре ацетата—отщеплению воды и уксусной кислоты. При ацетилировании танамирина образуется моноацетат (M^+ , m/e 360), в ИК спектре которого наблюдается полоса гидроксильной группы при 3550 cm^{-1} . Это указывает на трет-спиртовый характер одного из гидроксильных групп. Полоса поглощения γ -лактонного карбонильного танамирина смещена в длинноволновую область и находится при 1740 cm^{-1} , что при наличии полосы при 1670 cm^{-1} говорит об α,β -ненасыщенности системы.

Эти выводы хорошо согласуются с картиной ЯМР спектров танамирина и его ацетата (рис. 2). В спектре танамирина имеется два однопротонных квартета при 6,3 ($J_1=4$, $J_2=0,8$ гц) и 6,14 м. д. ($J_1=4$, $J_2=0,8$ гц), отвечающих сигналам экзоциклической метиленовой группы, конъюгированной с лактонным карбонилем. В спектре ацетата сигналы

эти становятся дуплетами, причем сигнал одного из протонов метилена смещен в более сильное поле на 0,56 м. д. и обнаруживается при 5,58 м. д. Это указывает на то, что ацетилируемый гидроксил танамирина находится при β -углеродном атоме по отношению к углероду лактонной системы, связанному с экзоциклическим метиленом. В спектрах танамирина и ацетата при 1,97 м. д. наблюдается трехпротонный синглет, соответствующий по положению протонам винилметильной группы. Сигнал этот вследствие дальнего спин-спинового взаимодействия с β -олефиновым протоном укорочен и уширен. Последний выявляется в спектре танамирина в виде однопротонного уширенного сигнала при 5,59 м. д., сливающегося в спектре ацетата с сигналом протона экзоциклического метилена. Отсутствие четкого расщепления этого сигнала в спектре танамирина и его уширенный характер указывают на наличие аллильного взаимодействия с протонами метильной группы и вицинального взаимодействия с протонами алициклической метиленовой или метиновой групп, подобно тому, как это имеет место в глобигине [2], дезацетилгайлардине [3], Δ^3 -карене и α -пинене [4]. В спектре танамирина отсутствует сигнал ангулярной метильной группы, но наблюдается четкий трехпротонный синглет при 1,41 м. д., который может соответствовать лишь третичной метильной группе, находящейся в геминальном положении к электроноакцепторному атому. Таким атомом в танамирине может быть лишь кислород неацетилируемого гидроксила, иначе говоря, ЯМР спектр танамирина подтверждает наличие в нем третичного спиртового гидроксила.

Отсутствие в спектре танамирина сигналов других олефиновых протонов позволяет с полным основанием относить танамирин к бициклическим сесквитерпеновым лактонам, а т. к. из бициклических сесквитерпеноидов только у гваянолидов отсутствует ангулярный метил, то естественно предположить принадлежность танамирина к ряду гваяна I. Этот вывод находится в согласии с биогенетическими представлениями, а также с тем, что представители трибы Anthemideae, к которой относится и род *Tanacetum*, продуцируют лишь лактоны типа гермакрана, селинана и гваяна [5]. Резюмируя вышеизложенное, для танамирина можно предложить четыре вероятные структуры II, III, IV, V.

Отсутствие необходимого количества лактона для его химических превращений и недостаточная четкость сигналов протонов геминальных к вторичноспиртовому гидроксилу ($5,2 \pm 0,1$ м. д. в спектре ацетата) и лактонному кислороду препятствовали дальнейшему уточнению структуры танамирина.



Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с окисью алюминия IV степени активности в системе хлороформ—этанол (30:1), проявитель—1% раствор перманганата калия в 1% серной кислоте. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в хлороформном растворе, ЯМР спектры—на спектрометре Varian 60A в растворе $CDCl_3$, масс-спектры—на спектрометре MX 1303.

Танамирин получили по [1] из надземной части *Tapacetum pugio-phyllum* Willd., собранного в районе Хосровского заповедника Араратского района Армянской ССР в июне 1970 года, с выходом 0,013% от веса сухого растения. Танамирин, т. пл. 99—101° (из эфира), R_f 0,28 (ТСХ), $[\alpha]_D^{20}$ 69±2° (с 1,22; этанол). Найдено %: С 67,83; Н 7,95. $C_{15}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 68,16; Н 7,63. М 264,3. В масс-спектре танамирин имеют пики с m/e 264 (M^+ 28%), 246 (100%), 228 (64%), 213 (17%), 188 (76%), 178 (75%), 166 (42%), 160 (41%), 133 (64%), 123 (42%), 121 (88%), 107 (41%).

Ацетат танамиринина. 0,125 г танамиринина растворили в 5 мл пиридина, добавили 5 мл уксусного ангидрида и оставили при комнатной температуре на сутки, затем разбавили 10 мл воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровали, фильтрат разбавили 10 мл 20% соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли 20 мл воды, высушили сульфатом натрия, эфир отогнали. Остаток смешали с осадком на фильтре и перекристаллизовали из бензола. Получили 95 мг (65, 5%) кристаллов с т. пл. 181—183°, R_f 0,71. В масс-спектре ацетата обнаружены пики с m/e 306 (M^+ , 17%), 288 (46%), 246 (91%), 228

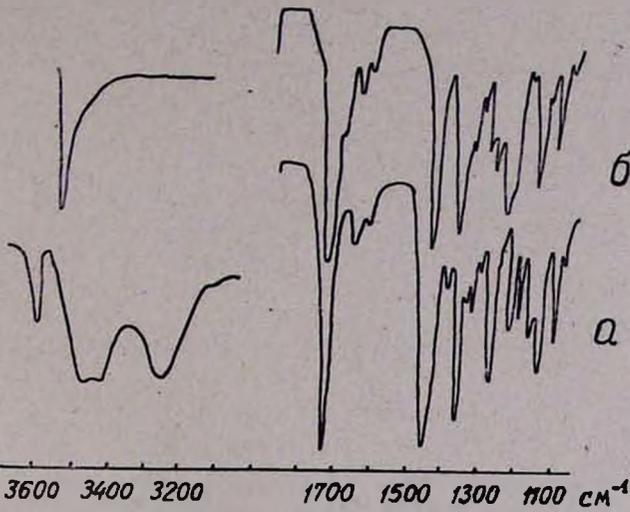


Рис. 1. ИК спектры: а — танамирина; б — ацетата танамирина.

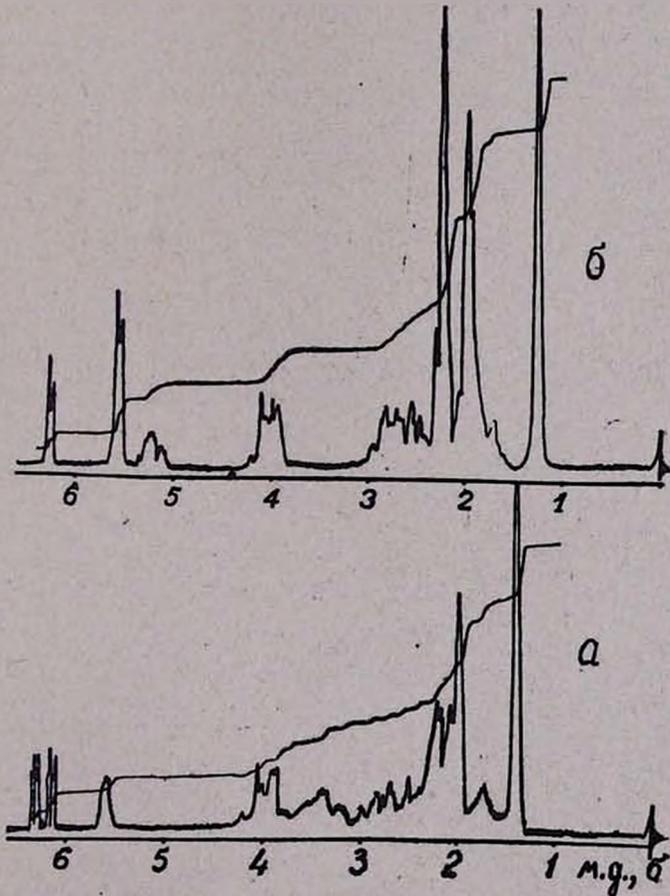


Рис. 2. ЯМР спектры: а — танамирина; б — ацетата танамирина.

(100 %), 213 (26%), 188 (35%), 165 (29%), 133 (27%), 121 (23%), 123 (30%), 107 (37%), 93 (36%), 81 (46%). $C_{15}H_{20}O_5$. Вычислено M 306,36.

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

TANACETUM MYRIOPHYLLUM WILLD. ՌՈՒՅՍԻ ՖԻՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

II. ՏԱՆԱՄԻՐԻՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ և Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ

Տարկավան՝ *Tanacetum myriophyllum* Willd (= *T. argyrophyllum* (C. Koch.) Trvel., = *Pyrethrum myriophyllum* auct. non c. A. Meg) բույսից անջատված է սեսկվիտերպենային լակտոն տանամիրինը՝ $C_{15}H_{20}O_4$ մոլեկուլային բանաձևով, 99—101° հ. կ., $[\alpha]_D^{20}$ 69 ± 2° (c 1,22, էթանոլ), ացետիլային ածանցյալի հ. կ. 181—183°, ԻԿ, ՄՄՌ, մասս-սպեկտրների տվյալների հիման վրա և կինսագենետիկական պատկերացումներից ելնելով տանամիրինի համար առաջարկվում են չորս հավանական գվալանոլիդային կառուցվածք:

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF TANACETUM MYRIOPHYLLUM WILLED

II. THE STRUCTURE OF TANAMIRIN

V. H. MNATSAKIAN, L. V. REVAZOVA

A sesquiterpene lactone tanamirine of molecular formula $C_{15}H_{20}O_4$ m. p. 99—101°, $[\alpha]_D^{20}$ 69 ± 2°, (c 1.22; ethanol), has been isolated from *tanacetum myriophyllum* Willd. On the basis of IR, NMR and mass-spectra and biogenetic considerations, four probable quatanolidic structures are proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мнацаканян, Л. В. Ревазова, Арм. хим. ж., 26, 914 (1973).
2. V. Prochazka, Z. Cekan, R. B. Bates, Coll., 28, 1202 (1963).
3. S. M. Kupchan, J. M. Cassidy, J. E. Kelsey, M. K. Schnols, D. H. Smith, A. L. Burlingame, J. Am. Chem. Soc., 88, 5292 (1966).
4. N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Schoolery, High resolution NMR spectra catalog, vol. 1, 272 (1962), Varian Associated, National Press, New York.
5. V. Herout, *Planta med.*, 14, 97 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСII. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП У АЗОТА И δ-ЗАМЕСТИТЕЛЯ В β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУППЕ НА ЦИКЛИЗАЦИЮ

А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН, Д. В. ГРИГОРЯН,
Т. Л. РАЗИНА и В. С. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IV 1973

Изучено влияние алкильных групп у азота и δ-заместителя β,γ-непредельной группы в реакции циклизации четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с ениновой также 2-бутильную или 3-хлор-2-бутильную группу.

Установлено, что в солях, сочетающих в себе 3-хлор-2-бутильную группу с 4-пентен-2-иновой, при переходе от метильных солей к этильным аналогам выходы циклических продуктов резко снижаются. Показано, что заместители в δ-положении 3-хлор-2-бутильной группы также приводят к снижению выхода циклических продуктов.

Табл. 4, библиограф. ссылки 3.

Ранее была установлена способность 3-хлор-2-бутильной и 2-бутильной групп вовлекаться в циклизацию в качестве β,γ-непредельной группы с образованием солей 2,2,4-триалкилизоиндолина и 5,6-бензоиндолина [1].

Настоящее сообщение посвящено влиянию природы алкильных групп у азота, δ-заместителя в β,γ-непредельной группе, а также применяемого основания на циклизацию.

Влияние природы алкильных групп у азота изучалось на примере солей диметил-(I), диэтил-(II)-(2-бутинил) (3-винилпропаргил) аммония, диметил-(III), диэтил-(IV)-(3-хлор-2-бутинил) (3-винилпропаргил) аммония, (3-хлор-2-бутинил) (3-винилпропаргил) пиперидиния (V), диметил-(VI), диэтил-(VII)-(2-бутинил) (3-фенилпропаргил) аммония, диметил-(VIII) и диэтил-(IX)-(3-хлор-2-бутинил) (3-фенилпропаргил) аммония. Результаты приведены в табл. 1.

Влияние δ-заместителя изучалось на солях диметил(3-хлор-5-метокси-2-пентенил) (3-фенилпропаргил) аммония (X), диметил(3-хлор-5,5-диметил-2-гексенил) (3-фенилпропаргил) аммония (XI) и диметил(3-хлор-4-диметиламино-2-бутинил) (3-фенилпропаргил) аммония (XII). Последнюю соль мы имели не в чистом виде, а в смеси с дичетвертичной солью,

примерно в эквимольных количествах. В таком виде она и вводилась во взаимодействие с водной щелочью. Результаты приведены в табл. 2. Для сравнения в таблицу включены и данные соли VIII из табл. 1.

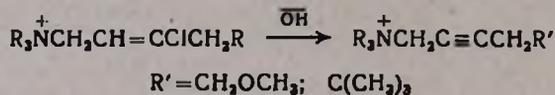
Сопоставление результатов циклизации солей I, II, VI и VII (табл. 1) показывает, что 2-бутильная группа как в сочетании с 3-винилпропаргильной, так и с 3-фенилпропаргильной группой образует продукты циклизации с довольно высокими выходами.

Замена метильных групп у азота на этильные в солях с 3-винилпропаргильной группой приводит к некоторому понижению выхода продукта циклизации (соли I и II). В отличие от этого, в солях с 3-фенилпропаргильной группой (соли VI и VII) заметно небольшое повышение выхода.

Аналогичная, но более ярко выраженная зависимость наблюдается в солях с 3-хлор-2-бутильной группой.

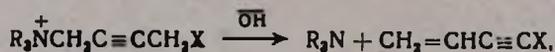
Замена метильных групп на этильные в солях с 3-винилпропаргильной группой (III и IV) приводит к резкому понижению выхода (с 72 до 25%). Пиперидиниевая соль V занимает среднее положение (50%). В солях с 3-фенилпропаргильной группой (VIII и IX) замена метильных групп на этильные приводит к повышению выхода продукта циклизации (74 и 87%, соответственно).

Было показано [2,3], что как метоксиметильный, так и *трет*-бутильный заместители в δ -положении 3-хлор-2-бутильной группы не оказывают заметного влияния на реакцию дегидрохлорирования:



Оно и понятно, принимая во внимание удаленность этих групп от βH , от степени протонной подвижности которого зависит легкость дегидрохлорирования.

В отличие от этого, названные заместители оказывают сильное и диаметрально противоположное влияние на отщепление дегидрохлорированной группы: метоксиметильная облегчает, *трет*-бутильная затрудняет отщепление:



что находится в согласии с представлением о зависимости отщепления от протонной подвижности δH .

Как и следовало ожидать, аналогичная закономерность наблюдается и в случае солей X и XI. В результате легкости как дегидрохлорирования, так и дальнейшего расщепления дегидрохлорированной соли выход продукта циклизации в случае соли X невысок. В случае соли XI, конкурирующая реакция отщепления подавлена (выход амина всего 19,6%). Однако несмотря на это, выход продукта циклизации опять невысок (25%). Это, по-видимому, обусловлено стерическими препятствиями.

Как видно из табл. 2 (соль XII), диметиламиногруппа в δ -положении не способствует отщеплению, и, по-видимому, стерические факторы в этой соли менее неблагоприятны (выход 61,2%), чем в соли XI. Свободный амин (47,3%) является продуктом расщепления имеющейся в смеси с солью XII соответствующей дичетвертичной соли.

Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о возможности замены едкого кали триэтиламином в случае солей I, VII, IX. Однако попытка циклизации солей III—V в присутствии триэтиламина не увенчалась успехом.

В табл. 4 приведены результаты изучения влияния температуры и продолжительности нагревания на циклизацию солей I и II. Наилучшие выходы для обеих солей получены при 30-часовом нагревании при 40° и 10-часовом при 60 и 50°, соответственно.

Экспериментальная часть

Реакция циклизации. а) В колбу, снабженную нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, промывалкой (содержащей титрованный раствор кислоты) и газометром, помещают водный раствор испытуемой соли и основания. Реакционную смесь оставляют 3—4 суток при комнатной температуре или нагревают на водяной бане, а затем обрабатывают. Побочные продукты реакции экстрагируют эфиром из смеси после определения в нем количества образовавшегося ионного галоида. Водный слой нейтрализуют, выпаривают досуха. Продукт циклизации извлекают абс. спиртом и перекристаллизовывают из смеси спирта с ацетоном. Эфирный экстракт реакционной смеси добавляют к содержимому приемника и промывалок. Обратным титрованием кислоты определяют количество амина, образовавшегося в результате расщепления соли (табл. 1,2).

б) В колбу, снабженную нисходящим холодильником, помещают испытуемую соль, воду и триэтиламин в 3-кратном мольном избытке. Затем добавляют этиловый спирт до полного растворения реакционной смеси и кипятят в течение 2—4 суток, после чего отгоняют растворитель. Полученный циклический продукт перекристаллизовывают из спирта (табл. 3).

Циклизация бромистого диэтил(2-бутил)(3-винилпропаргил)аммония (II). а) Смесь 1,4 г соли II в 2,5 мл воды и 4 мл 4 н раствора едкого кали оставляют при комнатной температуре в течение 96 час. После соответствующей обработки выделено 0,0001 моля (2%) амина и 1 г (71%) бромистого 2,2-диэтил-4-метилизоиндолина с т. пл. 118°. Найдено %: N 5,37; Br 30,40. $C_{13}H_{20}NBг$. Вычислено %: N 5,19; Br 29,63. ИК спектр: 1590, 780, 1800, 1875, 3025 cm^{-1} (1,2,3-тризамещенное ароматическое кольцо). УФ спектр: 260, 295 $m\mu$ (бензольное кольцо).

б) Смесь 1,4 г соли II в 2,5 мл воды и 0,4 мл 4 н раствора едкого кали нагревают 30 час. при 38—40°. Далее после соответствующей обработки выделено 0,00012 моля (2,4 %) амина и 1,1 г (78,2%) соли с

Таблица 1

Влияние природы алкильных групп у азота на результаты взаимодействия солей I—IX с водным раствором 3-кратного мольного количества KOH

Исходная соль (анион)	Т. пл., °C	Продолжительность стояния при комнатной т-ре (в том числе при 40°), сутки	Циклическая соль			Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %				ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, нм)	Амин, %	Дегидрохлорирование, %
			№	R ₂	2R ₁				найдено		вычислено				
									N	hal	N	hal			
I (Br)	105—107	4	Ia	(CH ₃) ₂	H	81,3	160—161	C ₁₁ H ₁₆ NBr	4,64	26,64	4,61	26,31	1590, 780, 1800, 1875, 3025, (260, 295)	3,3	—
II (Br)	140—142	4	IIa	(C ₂ H ₅) ₂	H	71,0	118	C ₁₃ H ₂₀ NBr	5,37	30,00	5,19	29,63	1590, 780, 1800, 1875, 3025 (260, 295)	2,0	—
III* (Cl)	—	$\frac{4}{3}$ (1)	IIIa	(CH ₃) ₂	H	$\frac{55,0}{72,0}$	184—185	C ₁₁ H ₁₆ NCl	6,79	17,50	7,08	17,97	1603, 780, 1805, 1875, 1943, 3025 (260, 295)	14,0 11,0	72,0 84,0
IV (Cl)	—	4 (1)	IVa	(C ₂ H ₅) ₂	H	25,0	—	C ₁₃ H ₂₀ NCl	6,30	16,00	6,28	15,70	1600, 1805, 1875 (295)	17,4	84,2
V (Cl)	121	4 (1)	Va	(CH ₃) ₅	H	50,6	192—194	C ₁₄ H ₂₀ NCl	6,07	15,38	5,89	14,94	775, 1590, 1800, 3020 (260)	9,0	89,0
VI* (Br)	151	3 (1)	VIa	(CH ₃) ₂		70,0	183—184	C ₁₀ H ₁₆ NBr	4,69	27,90	4,79	27,40	770, 1590, 1630, 1740 (280)	18,0	—
VII (Br)	140—141	4	VIIa	(C ₂ H ₅) ₂	.	75,0	171—173	C ₁₇ H ₂₂ NBr	4,14	24,43	4,37	25,00	770, 1590, 1630, 1740 (280)	15,3	—
VIII* (Cl)	132—133	3 (1)	VIIIa	(CH ₃) ₂	.	74,0	233—235	C ₁₃ H ₁₈ NCl	—	14,10	—	14,33	770, 1590, 1628, 1735, 3030 (270, 290)	24,0	86,0
IX (Cl)	105—107	4 (1)	IX(a)	(C ₂ H ₅) ₂	.	83,0	145—147	C ₁₇ H ₂₂ NCl	5,37	13,02	5,08	12,88	770, 1570, 1590, 1630, 3025 (280)	19,0	88,4

* Приводятся из статьи [1] для сравнения.

Влияние природы δ-заместителя в 3-хлор-2-бутенильной группе на результаты взаимодействия солей X—XII с водным раствором 3-кратного мольного количества КОН

Исходная соль (анион)	Т. пл., °С	Продолжительность стояния при комнатной т-ре (в том числе при 40°), сутки	Продукт циклизации		Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, мμ)	Выход аминного продукта расщепления, %	Дегидрохлорирование, %
			№	X				найдено		вычислено				
								N	hal	N	hal			
VIII* (Cl)	132—133	3 (1)	VIIIa	CH ₃	74,0	233—235	C ₁₅ H ₁₈ NCl	14,10	—	14,33	—	770, 1590, 1628, 1735, 3030 (270, 290)	24,0	86,0
X (Cl)	141—143	$\frac{4}{4}$ (1)	Xa	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	$\frac{22,6}{19,9}$	163—165	C ₁₇ H ₂₂ NOCl	4,69	12,10	4,80	12,18	1570, 1580 (280)	$\frac{42,4}{68,7}$	$\frac{92,0}{80,0}$
XI (Br)	132—135	(4)**	XIa	CH ₂ C(CH ₃) ₂	25,0	226—228	C ₁₉ H ₂₆ NBr	4,34	22,60	4,02	22,96	1600, 3035, 3065 (225, 285)	19,6	85,4
XII (Br)	—	5 (2)	XIIa	CH ₂ N(CH ₃) ₂	61,2	233—235	C ₁₇ H ₂₃ N ₂ Br	6,71	38,10	6,74	38,46	1600, 3050 (225, 275)	47,3	91,3

* Изучена ранее [1].

** На кипящей водяной бане.

т. пл. 118°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с солью, полученной по а).

в) Раствор 1,4 г соли II в 2 мл воды и 1,3 г триэтиламина в 2,5 мл этанола нагревают 48 час. на кипящей водяной бане. Выделено 1,2 г (85,4%) соли с т. пл. 118°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с солями, полученными по а) и б).

Таблица 3
Результаты циклизации под действием водного раствора
КОН и водно-спиртового триэтиламина

Исходная соль	Продолжительность стояния при комн. т-ре (в том числе при 40°), сутки	Основание, мольное соотношение соли к основанию	В ы х о д, %		
			продукта циклизации	амина	
I	4 (1) (2)*	КОН 3:1 (C ₂ H ₅) ₃ N 1:3	Ia	81,3	2,5
				82,6	—
II	4 (1) (2)*	КОН 3:1 1:3	IIa	78,2	2,4
				85,4	—
VII	4 (1) (2)*	КОН 3:1 (C ₂ H ₅) ₃ N 1:3	VIIa	75,0	14,6
				74,4	—
IX	(2)*	(C ₂ H ₅) ₃ N 1:3	IXa	72,6**	—

* На кипящей водяной бане.

** Дегидрохлорирование 70,6%.

Таблица 4
Влияние температуры и продолжительности
реакции на выход продукта циклизации
солей I и II

Продолжительность нагревания, часы	Температура, °C	Выход продукта циклизации, %	
		I	II
30	40	80	81
5	50	60	58
10	50	78	74
10	60	81	68

Получение соли XII и ее циклизация. Из 9,75 г 3-фенилпропаргилбромиды и 8,8 г 1,4-бис-(диметиламино)-2-хлор-2-бутена в среде абс. эфира получено 16,7 г смеси аминоаммониевой и диаммониевой солей. На основании данных элементного анализа (найденно %: N 5,95; Br 24,80) смесь содержит 54% моноаммониевой и 46% диаммониевой соли. ИК спектр: 1570, 3015, 3060, 3075 (ароматическое кольцо), 1655, 2230 см⁻¹ (тройная связь). УФ спектр: 240 нм. Циклизация проведена при 38—

40°. Из раствора 3,7 г моно-(XII) и дичетвертичной соли (0,00433 и 0,00369 моля, соответственно) в 3 мл воды и 8 мл 4 н раствора едкого кали получают 0,0038 моля (47,3%) амина с т. пл. пикрата 115—116°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил-(3-фенилпропаргил)амина и 1,1 г (61,2 %, считая на количество моносоли в смеси) бромистого 2,2-диметил-4-диметиламинометил-5,6-бензизоиндолина с т. пл. 233—235°. Найдено %: N 6,71; Br 38,10. C₂₇H₂₃N₂Br. Вычислено %: N 6,74; Br 38,46. ИК спектр: 1600, 3050 см⁻¹ (пентазамещенное ароматическое кольцо). Уф спектр: 225, 275 мμ. В водном слое установлено образование 0,91 г-ат ионного хлора на 1 г-моль взятой соли.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XCII. ԱԶՈՏԻ ՄՈՏ ԱՎԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ԵՎ β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱՄ ԽՄԲԻ Ց-ՑԵՂԱԿԱԼԻՉՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻՎԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ք. ՐԱՐԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ և Ո. Ս. ՈՍՎԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ենինային խմբի հետ միասին 2-բուտինիլ կամ 3-քլոր-2-բուտենիլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերում աղտոտի մոտ ալկիլ խմբերի և β, γ-չհագեցած խմբի ճ-դիրքում տարբեր տեղակալիչների ազդեցությունը ցիկլացման ռեակցիայի վրա:

Այդ նպատակով սինթեզվել և ցիկլացման են ենթարկվել դիմեթիլ-(I), դիէթիլ-(II) (2-բուտինիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդները, դիմեթիլ-(III), էիէթիլ-(IV)(3-քլոր-2-բուտենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդները, (3-քլոր-2-բուտենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)պիպերիդինիումի քլորիդը (V), դիմեթիլ-(VI), դիէթիլ-(VII)(2-բուտինիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդները, դիմեթիլ-(VIII), դիէթիլ-(IX)(3-քլոր-2-բուտենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդները, դիմեթիլ-(3-քլոր-5-մեթօքսի-2-պենտենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդը (X), դիմեթիլ-(3-քլոր-5,5-դիմեթիլ-2-հեքսենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդը, (XI) և դիմեթիլ (3-քլոր-4-դիմեթիլամինո-2-բուտենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդը (XII):

Ցույց է տրված, որ այն դեպքերում, երբ 3-քլոր-2-բուտենիլ խումբը զուգակցված է 3-վինիլպրոպարգիլ խմբի հետ, մեթիլային համանմաններից էթիլենայիններին անցնելիս օղակավորված արգասիքների ելքերը խիստ ընկնում են:

3-Քլոր-2-բուտենիլ խումբ պարունակող աղերում նույնպիսի ազդեցություն են գործում ճ-տեղակալիչները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDSXCII. INFLUENCE OF THE NATURE OF ALKYL GROUPS AT THE
NITROGEN ATOM AND OF δ -SUBSTITUTES AT β,γ -UNSATURATED
GROUPS ON CYCLIZATIONA. T. BABAYAN, S. T. KOCHARIAN, J. V. GRIGORIAN,
T. L. RAZINA and V. S. VOSKANIAN

The influence of the nature of alkyl groups of nitrogen atom and of δ -substitutes at the β,γ -unsaturated groups on the cyclization of the ammonium salts have been studied. The ammonium salts containing an enine group together with 2-butenyl or 3-chloro-2-butenyl group.

It has been established that when the 3-chloro-2-butenyl is in combination with the 4-pentene-2-ine group the cyclization of the ethyl analog proceeds in higher yields as compared with the methyl analog. It has been also shown, that the substituents at δ -position of the 3-chloro-2-butenyl groups also leads to the decrease in yields of the cyclic products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, *ЖОрХ*, 7, 2253 (1971).
2. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, *ЖОрХ*, 31, 611 (1961).
- 3 А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, *Изв. АН Арм. ССР, ХН*, 18, 26 (1965).

Экспериментальная часть

1-п-Толил-4-пиперидил-2,3-дихлорбутен-2. К 14,5 г 1-п-толил-2,3,4-трихлорбутену-2 при перемешивании и водяном охлаждении постепенно прибавлено 6 г пиперидина. Образовавшаяся хлористоводородная соль 1-п-толил-4-пиперидил-2,3-дихлорбутена-2 обработана 10% водным раствором едкого натра. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 11 г амина в виде белых кристаллов.

Остальные амины получены аналогично, очищены петролейным эфиром и перекристаллизованы из эфира.

Константы всех синтезированных соединений приведены в таблице.

Диэтиловый эфир п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты. К натриевому производному диэтилового эфира малоновой кислоты, приготовленному из 35 мл малонового эфира и 1,1 г натрия, при охлаждении водой и перемешивании по каплям прибавлено 12 г 1-п-толил-2,3,4-трихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 7,5—8 час. После охлаждения реакционной смеси к ней прибавлено 10—15 мл разбавленной соляной кислоты. Продукт конденсации экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 13,5 г диэтилового эфира п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.

Аналогично из 13,5 г п-анизидил-2,3,4-трихлорбутена-2 получено 15 г диэтилового эфира п-анизидил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.

п-Толил-β,γ-дихлоркротилмалоновая кислота. Смесь 4 г едкого натра, 55 мл этилового спирта и 12 г диэтилового эфира п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты нагревалась на кипящей водяной бане 5—6 час. После охлаждения реакционная масса нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира получено 9,2 г п-толил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты в виде белых кристаллов.

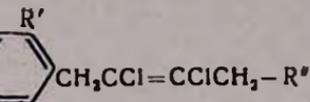
Аналогично из 10 г диэтилового эфира п-анизидил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты получено 7 г п-анизидил-β,γ-дихлоркротилмалоновой кислоты.

Этиловый эфир ацетил-п-толил-дихлоркротилуксусной кислоты. К натрийзамещенному ацетоуксусному эфиру, приготовленному из 35 мл ацетоуксусного эфира и 1,1 г натрия, при интенсивном перемешивании по каплям прибавлено 12 г 1-п-толил-2,3,4-трихлорбутена-2. Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане 8 час. После охлаждения к ней прибавлено 20—25 мл воды. Продукт реакции экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г этилового эфира ацетил-п-толил-дихлоркротилуксусной кислоты.

Аналогично из 13,5 г 1-п-анизидил-2,3,4-трихлорбутена-2 получено 13 г этилового эфира ацетил-п-анизидил-дихлоркротилуксусной кислоты.

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C
CH ₃	H	(C ₂ H ₅) ₂ N	47,48	132—133/2	—
CH ₃	H	(C ₂ H ₅) ₃ N	87,20	—	—
CH ₃	H	(CH ₃) ₃ N	52,02	—	46—47
CH ₃	H	C ₄ H ₉ NO	63,11	—	69—70
H	Br	(C ₂ H ₅) ₃ N	60,37	—	—
H	Br	(CH ₃) ₃ N	59,14	—	175—176
H	Br	C ₄ H ₉ NO	68,18	185—186/2*	—
CH ₃	H	CH(H ₅ C ₂ CO ₂) ₂	75,40	181—182/2	—
CH ₃ O	H	CH(H ₅ C ₂ CO ₂) ₂	76,11	199—200/2	—
CH ₃	H	CH(CO ₂ H) ₂	90,20	—	132—133
CH ₃ O	H	CH(CO ₂ H) ₂	82,35	—	146 147
CH ₃	H	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$	84,80	179—180/2	—
CH ₃ O	H	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \end{array} \text{CH}$	71,03	189—190	—

* Вязкое вещество.



d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Молекулярная формула	Анализ, %				Гидрохлорид		
			найдено		вычислено		т. п., °С	N, %	
			С	Н	С	Н		най-дено	вычис-лено
1,1092	1,5361	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₂ N	24,90	4,54	24,82	4,89	124—125	4,49	4,34
—	—	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₃ N	29,97	—	30,02	—	255—256 субл.	4,15	3,98
—	—	C ₁₆ H ₂₁ Cl ₂ N	23,61	4,84	23,49	4,67	244—245	4,14	4,21
—	—	C ₁₅ H ₂₁ Cl ₂ NO	23,37	4,25	23,66	4,66	220—221	4,52	4,16
—	—	C ₁₆ H ₂₃ Cl ₃ BrN	—	—	—	—	254—255 субл.	3,52	3,36
—	—	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ BrN	—	3,96	—	3,85	—	—	—
—	1,5791	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ BrN	—	3,55	—	3,83	183—184	3,97	3,63
1,1922	1,5144	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ O ₄	19,54	—	19,03	—	—	—	—
1,2282	1,5130	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ O ₃	18,21	—	18,25	—	—	—	—
—	—	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ O ₄	22,38	—	22,40	—	—	—	—
—	—	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ O ₃	21,16	—	21,32	—	—	—	—
1,1922	1,5252	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	20,94	—	20,70	—	—	—	—
1,2332	1,5300	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ O ₄	19,07	—	19,77	—	—	—	—

1-ԱՐԻԼ-2,3,4-ՏՐԻՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-Ի ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1-Արիլ-2,3,4-տրիքլորոբուտեն-2-ի հետ ացետոքացախաթթվի և մալոնաթթվի էթիլէսթերների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան կոնդենսման արգասիքներ, իսկ երկրորդային ամինների հետ փոխազդմամբ՝ արոմատիկ շարքի երրորդային ամիններ:

SOME TRANSFORMATIONS OF 1-ARYL-2,3,4-TRICHLOROBUTENE-2

S. V. TOGHANIAN and V. H. BABAYAN

By the interaction of a number of 1-aryl-2,3,4-trichlorobutene-2 compounds with diethyl esters of malonic and acetoacetic acid the corresponding condensation products have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
2. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, С. В., Тоганян, Арм. хим. ж., 22, 805 (1969).
3. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабалян, Сб. научн. тр., Химия 1, Арм. пед. ин-т им. Х. Абовяна, Ереван, 1970, стр. 59.

СИНТЕЗ N-(2-ГАЛОГЕНЭТИЛ)ЭТИЛЕНИМИНОВ

М. Г. АВЕТЯН, М. Г. САРКИСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 III 1973

Разработан простой и удобный способ получения N-(2-галогенэтил)этилениминов внутримолекулярной конденсацией гидрогалогенидов ди-(2-галогенэтил)аминов, отщеплением элементов галогеноводорода с помощью этиленгликолята натрия с одновременной быстрой отгонкой образующегося продукта.

Библ. ссылок 11.

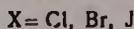
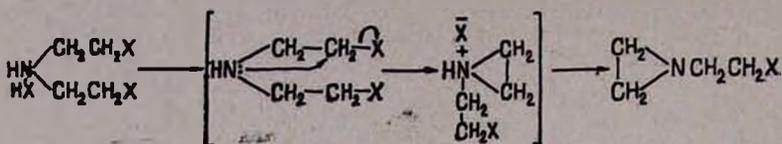
В последние годы внимание многих исследователей было приковано к синтезу N-(2-галогенэтил)этилениминов. Большой интерес к последним объясняется тем, что они представляют собой простейшую комбинацию двух группировок—2-галогенэтиламинной и этилениминной, с сильной цитостатической активностью.

В 1961 г. Попп и Қаллен [1] сообщили, что ди-(2-хлорэтил)амин при стоянии в растворе хлористого метилена образует гидрохлорид исходного основания и N-(2-хлорэтил)этиленимин. Затем была показана [2] ошибочность этих данных: вместо ожидаемого N-(2-хлорэтил)этиленимина в действительности получается димерный продукт N,N'-бис-(2-хлорэтил)пиперазин. После еще одного аналогичного опровержения [3] Попп с сотр. [4] в кратком сообщении признали допущенную ими ошибку.

При изучении поведения галоядоводородных солей ди-(2-галогенэтил)аминов в водном растворе методом ЯМР [5] наблюдалось кратковременное образование N-(2-хлорэтил)этиленимина. Путем подбора соответствующих условий из ди-(2-хлорэтил)-амина в среде фосфатного буфера удалось получить N-(2-хлорэтил)этиленимин в виде только водного нестабильного раствора [6].

Учитывая важность вопроса, ранее нами специально был разработан способ получения N-(2-хлорэтил)- и N-(2-бромэтил)этилениминов [7,8].

В настоящей работе подробно описываются синтез и свойства N-(2-галогенэтил)этилениминов. Получение последних нами было осуществлено нагреванием соответствующих гидрогалогенидов ди-(2-галогенэтил)аминов с безводным щелочным агентом (акцептором кислоты) и быстрой отгонкой образующегося N-(2-галогенэтил)имины в вакууме. При этом имела место внутримолекулярная конденсация по Габриэлю с отщеплением элементов галогеноводорода. Замыкание этилениминного цикла протекает через промежуточное образование этилениммониевых ионов путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения:



В качестве щелочных агентов для связывания галогеноводорода использованы алкоголяты натрия, окись кальция, порошкообразные едкие щелочи (KOH, NaOH) и др. Свободные основания N-(2-галогенэтил)этилениминов оказались сравнительно малоустойчивыми соединениями, обладающими повышенной реакционной способностью, особенно к полимеризации в присутствии воды. Поэтому процесс отщепления галогеноводорода лучше проводить с помощью этиленгликолята или диэтиленгликолята натрия, при котором исключается образование воды, что, в свою очередь, приводит к повышению выхода и чистоты продукта. Так, при применении в качестве акцептора кислоты порошкообразного едкого натра выход сырого N-(2-хлорэтил)этиленимины составляет 40—50%, тогда как в случае этиленгликолята натрия выход хроматографически чистого продукта достигает 98%*.

Синтезированные нами N-(2-хлорэтил)-, N-(2-бромэтил)- и N-(2-йодэтил)этиленимины представляют собой растворимые в воде и органических растворителях, бесцветные, нестабильные жидкости с выраженным токсическим действием. В бензольном растворе и в других неполярных растворителях их можно хранить без заметного изменения. При действии на N-(2-галогенэтил)этиленимины эфирных растворов безводной щавелевой кислоты образуются кристаллические оксалаты, которые в отличие от свободных оснований являются устойчивыми соединениями.

Экспериментальная часть

Исходные гидрогалогениды ди-(2-галогенэтил)аминов получены по известной методике [10, 11].

N-(2-хлорэтил)этиленимин. В 250 мл круглодонную колбу, снабженную капилляром, помещали 17,85 г (0,1 моля) гидрохлорида ди-(2-хлорэтил)амин и этиленгликолята натрия, приготовленного растворением 7 г (0,3 г-ат) металлического натрия в 100 г этиленгликоля. Реакционную смесь встряхивали и быстро присоединяли к системе, состоящей из елочного дефлегматора с термометром и прямого холодильника, присоединенного посредством вакуумного алонжа с приемником и змеевиковой ловушкой, охлаждаемых смесью льда и соли. Процесс отщепления элементов хлористого водорода проводили при 90—100° в атмосфере азота в вакууме. Продукт реакции отгоняли так, чтобы при остаточном давлении 35—40 мм в парах поддерживалась температура 30—40°. Выход

* Недавно появилось патентное сообщение о другом способе получения N-(2-хлорэтил)этиленимины путем нагревания смеси этиленимины, дихлорэтана и окиси кальция во вращающемся автоклаве при 93° под высоким давлением в атмосфере азота [9].

N-(2-хлорэтил)этиленими́на составляет 10,3 г (98%). Методом ТСХ установлено, что полученный продукт является чистым веществом. Т. кип. 61°/70 мм, 122°/680 мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,0461; M_{RD} найдено 27,12, вычислено 27,28. Найдено %: Cl 33,21; N 13,08. C_4H_8NCl . Вычислено %: Cl 33,53; N 13,27.

Оксалат N-(2-хлорэтил)этиленими́на получен взаимодействием раствора 5,28 г свежеперегнанного основания в 100 мл сухого эфира с раствором 5,42 г безводной щавелевой кислоты в 200 мл сухого эфира. Получено 9,5 г оксалата с т. пл. 139—140°. Найдено %: C 36,44; H 4,94; N 7,05; Cl 17,87. $C_6H_{10}NO_4Cl$. Вычислено %: C 36,84; H 5,15; N 7,16; Cl 18,12.

N-(2-Бромэтил)этиленими́н. Аналогично из 31,1 г (0,1 моля) гидробромида ди-(2-бромэтил)ами́на, 7 г (0,3 г-ат) натрия и 100 г этиленгликоля получено 15 г (98%) N-(2-бромэтил)этиленими́на с т. кип. 45—46°/20 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,4402; M_{RD} найдено 29,80, вычислено 30,17. Найдено %: Br 52,98; N 9,45. $C_4H_{10}NBr$. Вычислено %: Br 53,28; N 9,34.

Оксалат, т. пл. 169—170°. Найдено %: N 5,95; Br 33,42. $C_6H_{10}NO_4Br$. Вычислено %: N 5,83; Br 33,28.

N-(2-Йодэтил)этиленими́н. Из 22,64 г (0,05 моля) гидройодида ди-(2-йодэтил)ами́на, 3,5 г (0,15 г-ат) натрия и 50 г диэтиленгликоля получено 6 г (30,0%) N-(2-йодэтил)этиленими́на с т. кип. 40°/2 мм и n_D^{20} 1,5080 в виде весьма нестабильной жидкости.

Оксалат, т. пл. 156—157° (с разл.). Найдено %: J 44,00; N 5,08; C 25,00; H 3,74, $C_6H_{10}NO_4J$. Вычислено %: J 44,20; N 4,78; T 25,10; H 3,90.

N-(2-ՀԱԼՈԳԵՆԷԹԻԼ)ԷԹԻԼԵՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Մ. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Մշակված է N-(2-հալոգենէթիլ)էթիլենիմինների ստացման պարզ և մատչելի եղանակ՝ դի-(2-հալոգենէթիլ)ամինների հալոգենջրածնական աղերը ներմուծելու պայմաններում կոնդենսման ենթարկելով, հալոգենջրածնի տարրերն էթիլենգլիկոլի միջավայրում նատրիումի էթիլենգլիկոլատով պոկելու և ըստացված արգասիքն առաջանալուն զուգընթաց ռեակցիոն միջավայրից արագ հեռացնելու միջոցով:

N-(2-հալոգենէթիլ)էթիլենիմինները ընդթագրված են նաև օքսալատների վիճակում:

THE SYNTHESIS OF DI-(2-HALOGENETHYL)ETHYLENEIMINES

M. H. AVETIAN, M. G. SARKISSIAN and S. G. MATSOYAN

A simple and convenient method has been worked out for the preparation of N-(2-halogenethyl)ethyleneimines by the interaction of hydro-

halogens of di-(2-halogenethyl)amines of sodium ethylenglycolate in ethylenglycol at 90—100°, and the simultaneous distillation of the generated product in the atmosphere of nitrogen.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. D. Popp, E. Cullen*, Chem. and Ind., 1961, No 47, 1911.
2. *G. R. Pettit, J. A. Settepani*, J. Org. Chem., 27, 2962 (1962).
3. *T. A. Connors, W. Davis, M. Easey, W. S. J. Ross.*, Chem. and Ind., 1962, No 23, 1017.
4. *F. D. Popp, E. Cullen, S. Roth*, Chem. and Ind., 1962, No 23, 1017.
5. *G. R. Pettit, J. A. Settepani, R. A. Hill*, Can. J. Chem., 1965, No 6, 1792.
6. *H. M. Rauert, K. Norpoth, H. Schriewer*, Ang. Chem., 80, 621 (1968).
7. *М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян*, Авт. свид. № 201414, Бюлл. изобр. № 18 (1967).
8. *М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян*, Авт. свид. № 237902, Бюлл. изобр. № 9 (1969).
9. *G. R. Miller*, Англ. пат. 1075524 (С. А., 67, 99984 (1967)).
10. *K. Ward.*, J. Am. Chem. Soc., 57, 914 (1935).
11. *G. R. Pettit, M. R. Chamberland, D. S. Bland, M. A. Vickers*, Can. J. Chem., 42, 1699 (1964).

УДК 542.952.53+547.551.1+547.552.1+547.553.1+547.564.4+547.538.141

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

ХV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Е. А. САРУМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

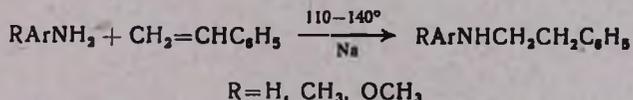
Поступило 6 IV 1973

Показано, что алкилирование ароматических моно- и диаминов стиролом в присутствии каталитических количеств металлического натрия имеет место лишь при повышенных температурах (110—140°) и длительном нагревании (5—6 час).

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях [1—3] нами было показано, что реакция аминирования сопряженных 1,3-диеновых углеводородов и активированных олефинов первичными и вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами в присутствии натрия протекает в мягких условиях, приводя к соответствующим алкилированным аминам с высокими выходами. При этом было показано, что ароматические амины в изученных условиях в эту реакцию не вступают.

Нахождение условий, позволяющих осуществить алкилирование ароматических аминов, представило бы практический интерес ввиду применимости вторичных жирноароматических аминов в качестве стабилизаторов для полимерных материалов [4]. Нами показано, что для алкилирования ароматических моно- и диаминов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия необходимо 5—6-часовое нагревание реакционной смеси при 110—140°. В результате, в отличие от алифатических первичных аминов [5], во всех случаях изученных условий происходит алкилирование только за счет одного атома водорода (табл. 1, 2).



Выходы полученных аминов в значительной степени зависят от условий проведения реакций. Так, при более высокой температуре и длительном нагревании выходы увеличиваются (табл. 1, оп. 2,3,5,6,13). К такому же результату приводит и прикапывание стирола к предварительно нагретой смеси ароматического амина и натрия (оп. 7,8,11,16).

Таблица 1

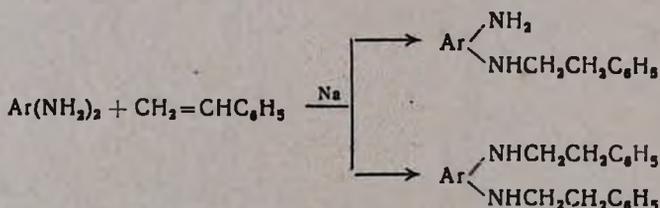
Алкилирование ароматических аминов стиролом в присутствии натрия

№ опыта	Исходный амин	Соотношение амина к стиролу, моли	Темп. реакции, °С	Время взаимодействия, часы	Продукты реакции	Выход, %
1	Анилин	1:1	130	3	N-(β-фенилэтил)анилин	28,3
2	"	1:2	120—125	6	"	42,3
3	"	1:2	125—140	6	"	59,8
4	л-Толуидин	1:1	115—130	5	N-(β-фенилэтил)л-толуидин	36,9
5	"	1:1,4	130—135	5	"	60,0
6	"	1:1,4	130—135	7	"	63,3
7*	"	1:1,4	120—130	3	"	78,0
8*	"	1:1,4	120—130	6	"	88,6
9	о-Толуидин	1:1,4	125—140	6	N-(β-фенилэтил)-о-толуидин	38,5
10	м-Толуидин	1:1,2	115—120	3	N-(β-фенилэтил)-м-толуидин	15,0
11*	"	1:1,3	120—130	5	"	40,0
12**	о-Фенилендиамин	1:1	120—130	5	N-(β-фенилэтил)-о-фенилендиамин	58,1
					N,N'-(ди-β-фенилэтил)-о-фенилендиамин	4,4
13	"	1:2	120—130	10	"	43,1
					"	12,1
14	м-Толуилендиамин	1:2	120—130	6	N-(β-фенилэтил)-м-толуилендиамин	60,0
15	л-Аназидин	1:1,4	120—125	4	N-(β-фенилэтил)-л-аназидин	58,8
16*	"	1:1,4	120—130	5	"	74,8

* Реакция проведена прикапыванием стирола к амину.

** Продукты кристаллизуются.

Отдельными опытами показано, что N-этиланилин и полученные нами жирноароматические вторичные амины далее не подвергаются алкилированию стиролом. Эти данные позволяют предположить, что полученные с небольшими выходами при алкилировании ароматических диаминов продукты диалкилирования являются симметричными дувторичными аминами:



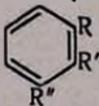
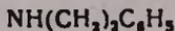
Общее описание алкилирования ароматических аминов

А. Смесь 0,5 моля амина, 0,6—1 моля стирола и 0,2 г мелко нарезанного натрия при перемешивании нагревается до 115—140° 5—6 час. По-

R	R'	R''	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}
H	H	H	173—175/6	1,5998
H	H	CH ₃	141—143/1*	1,5877
CH ₃	H	H	134—135/1	1,5889
H	CH ₃	H	143—150/1	1,5873
NH ₂	H	H	178—179/1**	—
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH	H	H	232—235/2***	—
H	NH ₂	CH ₃	200—201/1	1,6202
H	H	OCH ₃	185—186/3	1,5930

* Т. пл. 29—30°. ** Т. пл. 45°. *** Т. пл. 65°.

Таблица 2



d_4^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %						Т. пл. гид-рохлоридов, °С	R_f
		найдено			вычислено				
		С	Н	Н	С	Н	Н		
1,0517	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$	85,50	7,31	7,40	85,28	7,60	7,10	119	0,84
1,0270	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$	86,30	8,41	6,50	85,30	8,06	6,64	145	0,85
1,0301	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$	86,42	8,17	6,36	85,30	8,06	6,64	142	0,88
1,027	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$	85,54	8,12	7,26	85,30	8,06	6,64	105	0,81
—	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$	78,53	7,92	13,20	79,20	7,55	13,20	—	0,89
—	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$	83,37	7,81	7,58	83,50	7,5	8,80	—	0,93
1,1027	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$	79,80	8,40	12,20	79,60	7,96	12,39	—	0,87
1,0837	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$	79,10	8,60	6,10	79,29	7,4	6,16	134	0,67

лученные продукты отделяются отгонкой (табл. 2). Индивидуальность алкилированных аминов доказана ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (д/х) смесью эфир: бензол, 1:2 (проявитель—металлический йод).

Б. Аналогично А, с той лишь разницей, что стирол прикапывается к нагретой до 115—140° и перемешиваемой в течение 1—1,5 часа смеси амина и натрия.

β, γ-ՉԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XV. ԱՄԻՆՈՒ ԱՄԻՆԱՎՈՐՈՒՄ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ, ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՆԵՐՎԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Ա. ՍԱՐՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ արոմատիկ մոնո- և դիամինների ալկիլումը ստիրոլով իրականացվում է բարձր ջերմաստիճանում (110—140°), երկարատև (5—6 ժամ) տաքացմամբ: Բարձր ելքերով ստացվում են միայն համապատասխան երկրորդային ալիֆատիկ արոմատիկ ամիններ: Արոմատիկ առաջնային ամիններում, ի տարբերություն ալիֆատիկ ամինների, ամինալորումն ընթանում է միայն առաջնային ամինախմբի ջրածնի ատոմներից մեկի հաշվին: Արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF β, γ-UNSATURATED AMINES

XV. AMINATION OF STYRENE BY AROMATIC AMINES IN THE
PRESENCE OF METALLIC SODIUM

G. T. MARTIROSSIAN, E. A. GRIGORIAN and E. A. SAROUMIAN

It has been shown, that the amination of styrene by aromatic mono- and diamines in the presence of metallic sodium to his place at high temperatures (110—140°) and by prolonged heating (5—6 hrs).

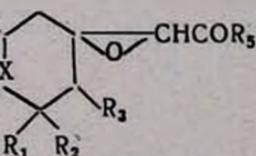
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 31 (1963).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 517 (1964).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
4. Авт. свид. СССР, 15031, 150522, 150523 (1962).
5. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).

R₄

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
O	CH ₃	CH ₃	H	H	NH ₂	50	—	85
O	CH ₃	CH ₃	H	H	NHCH ₃	61	—	127
O	CH ₃	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	45	129—133/2	
O	CH ₃	CH ₃	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	36	142—145/2	
O	CH ₃	CH ₃	H	H		40	172—175/2	
O	CH ₃	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₅	51		244
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	NH ₂	60	160—164,4	
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	N(CH ₃) ₂	37	151—154/2	
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	37	152—156/1	
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	52		172
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	58		164
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	46	136—139/2	

Таблица



Молекулярная формула		А н а л и з, %								
		С		Н		N		S		
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3^{(6)}$		58,73	59,40	8,21	8,16	7,71	7,56			
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3^{(6)}$		60,43	60,28	8,51	8,60	7,03	7,03			
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_3^{(a, 6)}$	1,4800	62,11	61,94	9,13	8,98	6,32	6,57			
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_3^{(a)}$	1,4770	64,83	64,69	9,45	9,60	6,24	5,80			
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_4^{(a)}$	1,5030	61,58	61,16	8,38	8,29	5,86	5,48			
$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3^{(a)}$		69,18	68,94	7,42	7,33	5,42	5,36			
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3^{(6)}$	1,4930	60,52	60,28	8,76	8,60	7,12	7,03			
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3^{(a)}$	1,4830	63,82	63,41	9,17	9,31	6,52	6,16			
$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3^{(a)}$	1,4810	66,21	65,85	10,07	9,87	5,32	5,48			
$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3^{(6)}$		60,41	60,57	9,38	9,15	13,93	14,13			
$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3^{(6)}$		62,65	62,23	9,29	9,50	13,55	13,20			
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3^{(a, 6)}$	1,4920	63,03	63,68	10,0	9,80	12,31	12,38			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	37	145—149/2		C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₂ ^(a)
CH ₂ N	H	H	CH ₃	CH ₃		30	176—179/2		C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₃ ^(a)
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	NHC ₆ H ₅	48		252	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂ ^(a)
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH ₂	71		181	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂ ^(b)
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	56	156—159/4		C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ ^(b)
CH ₂ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	27	148—151/2		C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ ^(a)
CH ₂ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	40	142—146/1		C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂ ^(a)
S	CH ₃	CH ₃	H	H	NHCH ₃	75		126	C ₁₀ H ₁₇ SNO ₂ ^(b)
S	CH ₃	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	42		75	C ₁₁ H ₁₆ SNO ₂ ^(a)
S	H	H	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	72		137	C ₁₀ H ₁₇ SNO ₂ ^(b)
S	H	H	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	31	186—188/4		C ₁₃ H ₂₃ SNO ₂ ^(a)

(а) получен реакцией Дарзана; (б) — аминолизом глицидных эфиров.

Продолжение таблицы

11	12	13	14	15	16	17	18	19
1,4870	66,30	66,10	10,50	10,30	11,38	11,02		
1,5080	63,42	63,03	8,83	9,01	10,76	10,44		
	70,39	70,04	7,96	8,08	10,23	10,21		
	62,28	62,23	9,75	9,50	12,81	13,20		
1,4985	64,05	63,68	9,52	9,80	12,41	12,38		
1,4930	65,14	64,96	9,87	10,06	12,01	11,65		
1,4880	67,39	67,12	10,16	10,52	9,93	10,44		
	55,23	55,78	7,87	7,96	6,63	6,50	14,70	14,89
	57,74	58,11	7,78	7,54	6,21	6,16	13,82	14,10
	55,65	55,78	8,02	7,96	6,26	6,50	15,38	14,89
1,5110	60,89	60,66	8,76	9,00	5,37	5,44	12,31	12,46

ИК спектры полученных амидов—амидные и эпоксидные полосы в области 1680 и 1200 см^{-1} .

Полученные амиды переданы на фармакологическое испытание.

Экспериментальная часть

Примеры получения амидов глицидных кислот. а) К суспензии 2,6 г (0,113 г-ат) натрия в 40 мл толуола прикапывают в течение 30 мин. смесь 13,7 г (0,113 моля) N-диметилхлорацетамида и 12,8 г (0,1 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она. Реакцию начинают при 60° и до окончания прикапывания температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 60—70°. Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане 3—4 часа, охлаждают до 20°, медленно добавляют 20 мл воды, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира и толуола остаток перегоняют в вакууме.

б) В 100 мл стеклянную ампулу помещают 0,025 моля глицидного эфира и 1—2 капли воды, смесь охлаждают до —40° и пропускают в нее газообразный аммиак до тех пор, пока объем сконденсированного жидкого аммиака не достигнет примерно половины объема глицидного эфира. Ампулу запаивают и оставляют несколько дней до образования кристаллической массы. После удаления непрореагировавшего аммиака массу фильтруют, промывают эфиром и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных амидов приведены в таблице. Кристаллические производные амидов с N-содержащими гетероциклами крайне гигроскопичны.

ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՇԱՐՔԻ ԳԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. ՎԱՐԴԱՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Բ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ

Ճարմակողոգիական ուսումնասիրությունների նպատակով Դարզանի ռեակցիայի հիման վրա վեցսեղամանի հետերոցիկլիկ կետոնների և ջրոքացախաթթվի ամիդների կոնդենսամբ սինթեզվել են հետերոցիկլիկ գլիցիդային թթուների մի շարք ամիդներ: Այդ ամիդները ստացվել են նաև նախապես սինթեզված գլիցիդային թթուների էսթերների և համապատասխան ամիդների փոխազդման ռեակցիայով:

Սինթեզված ամիդները հանձնված են փորձարկման:

SYNTHESIS OF SOME GLYCIDIC ACID AMIDES OF HETEROCYCLIC SERIES

S. H. VARTANIAN, S. A. MINASSIAN and R. H. KOUROYAN

By Darzan reaction several heterocyclic glycidic acid amides have been synthesised by the condensation of six-membered heterocyclic keto-

nes with chloroacetic acid amides. These amides have been also obtained by the interaction of previously synthesised glycidic acid esters with corresponding amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Fourneau, J. R. Billeter, D. Bovet, J. pharm. chim., 19, 49 (1934).
2. С. А. Варганян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).

β-[4,6-бис-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-симм-ТРИАЗИНИЛ-2-ОКСИ(МЕРКАПТО)]ЭТАНОЛЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Л. Г. АГАДЖАНЫАН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 12 III 1973

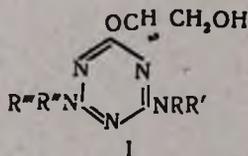
Изучена реакция цианметилирования хлористых 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-триметиламмоний с некоторыми гидроксилсодержащими реагентами. Получены β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-окси]этанолы, строение которых подтверждено встречным синтезом и данными ИК спектроскопии.

Взаимодействием 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркаптидов натрия с этиленхлоргидрином получены β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркапто]этанолы.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Как было установлено ранее, под действием цианметилирующей смеси (цианистый натрий + формальдегид) на хлористые 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-триметиламмоний, триметиламмонийная группа последних довольно легко замещается на цианметилокси-группу, приводя к получению 2-цианметилокси-4,6-бис-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинов [1].

В продолжение исследований интересно было изучить взаимодействие указанных выше солей с этиленгликолем. Синтезированные при этом β-[4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-окси]этанолы с общей формулой I,



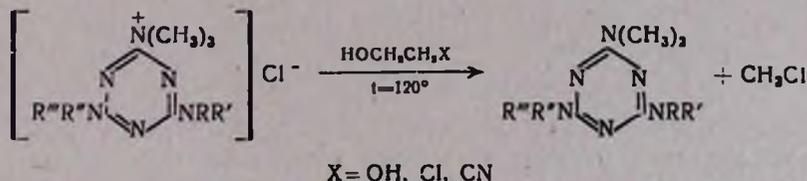
$\text{R}^m = \text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$,

являясь гербицидами, представляют самостоятельный интерес и в качестве удобных исходных продуктов для разнообразных синтезов производных симм-триазинов, имеющих у α-атома углерода оксиэтильной группы различные функции.

Было установлено, что продолжительное нагревание этиленгликоля с четвертичными аммониевыми солями не приводит, однако, к синтезу ожидаемых продуктов. Выяснилось, что при 120° имеет место бурное вы-

деление газа и образование продукта, не содержащего по данным ИК спектроскопии С-О-С, ОН-группы и характеризующегося повышенным содержанием азота. Аналогичная картина наблюдается также при применении этиленхлоргидрина и этиленциангидрина, т. е. независимо от природы гидроксилсодержащего компонента.

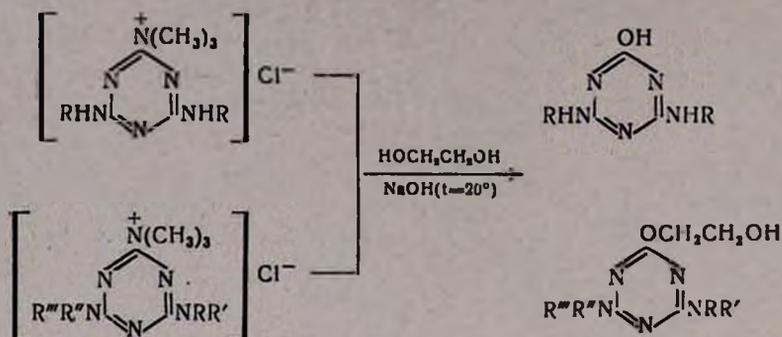
Эти данные навели на мысль, что в условиях продолжительного нагревания взятые четвертичные аммониевые соли реагируют мономолекулярно с элиминированием хлористого метила, в результате чего следовало ожидать образования 2-диметиламино-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов.



Изучение природы газообразного вещества и полученных при этом продуктов подтвердило указанное превращение, при котором этиленгликоль и родственные ему соединения служат средой и не вступают в реакцию.

Отдельными опытами было показано, что исходные четвертичные аммониевые соли при указанной температуре в индифферентном растворителе (толуол) действительно подвергаются разложению. Выделенный при этом хлористый метил идентифицирован в виде хлористого S-метилтиурония. Свойства образующихся при этом трис-замещенных производных симм-триазины находятся в хорошем соответствии с литературными данными [2].

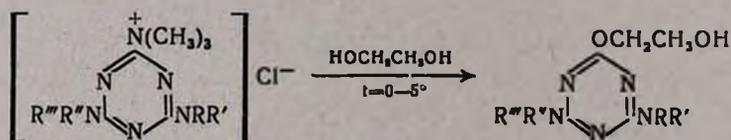
С целью предотвращения термического разложения четвертичных аммониевых солей их взаимодействие с этиленгликолем следует проводить в более мягких температурных условиях. Однако, несмотря на высокую реакционную способность этих солей, оказалось, что они с гидроксилсодержащими соединениями при комнатной температуре и при температуре кипящей водяной бани не реагируют. Интересные данные были получены при проведении синтеза в щелочной среде. Оказалось, что если четвертичная аммониевая соль симм-триазинового производного содержит у эндоциклического азота атом водорода, то под действием смеси щелочи и этиленгликоля при комнатной температуре она почти нацело превращается в 2-окси-4,6-бис-алкиламино-симм-триазины. Между тем, хлористые 4,6-бис-диалкиламино-симм-триазинил-2-триметиламмонии, не содержащие у аминного азота атома водорода, в аналогичных условиях превращаются в целевые продукты:



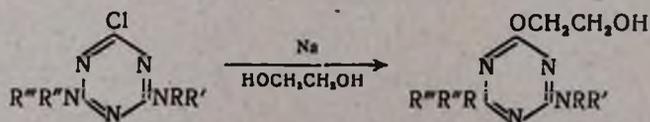
Такое явное отличие в поведении указанных двух типов солей в реакции нуклеофильного замещения можно объяснить следующим образом. Как известно [3], соли с моноалкиламинной группой в положениях 4 и 6 могут реагировать в таутомерной дигидротриазиновой форме. Атакующий гидроксильный ион в условиях указанного превращения образует с возникшей в результате таутомерии NH-группой водородную связь, облегчающую тем самым атаку ближайшей CN-связи, что приводит к образованию 2-оксипроизводных.

Хлористые 4,6-бис-диалкиламино-симм-триазинил-2-триметиламмонии не способны к такой таутомерии и поэтому образование водородной связи невозможно. Аналогичные данные были получены Турстоном с сотр. [4], которые показали, что гидролитическое расщепление хлортриазинов по месту атома хлора в значительной степени облегчается при наличии моноалкиламинной группы.

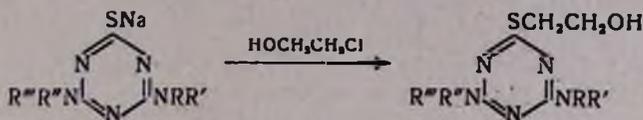
Наши дальнейшие опыты показали, что если реакцию четвертичных солей с этиленгликолем осуществить в присутствии щелочи и при низкой температуре, то получение 2-оксипроизводных практически полностью подавляется и при этом в качестве основных продуктов реакции образуются ожидаемые β-(4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-окси)этанола.



Строение полученных таким образом спиртов было подтверждено с помощью ИК спектроскопии, в спектрах которых найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (сопряж) 1610, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 1180, 1080, ν_{OH} 3100—3400 cm^{-1} , а также встречным синтезом этих соединений — взаимодействием 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов с моногликолятом натрия:



С целью сопоставления физиологической активности О- и соответствующих S-производных возникла необходимость получения β-[4,6-бис-алкил (диалкил) amino-симм-триазилил-2-меркапто]этанолов, синтезированных из меркаптидов натрия 2-меркапто-4,6-бис-алкил (диалкил)-амино-симм-триазинов с этиленхлоргидрином:



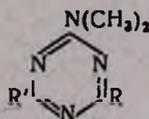
Экспериментальная часть

Чистота соединений проверена ТСХ на окиси алюминия III степени активности: подвижная фаза ацетон—гексан, 2:98, проявитель—пары йода.

Термическое разложение хлористого 4,6-бис-диметиламино-симм-триазилил-2-триметиламмония. а) Смесь 0,02 моля хлористого 4,6-бис-диметиламино-симм-триазилил-2-триметиламмония и 0,08 моля гидроксилсодержащего компонента (этиленгликоль, этиленциангидрин, этиленхлоргидрин) нагревают при 120° 2 часа. Затем к реакционной смеси приливают 5 мл воды и отфильтровывают выпавший 2,4,6-трис-диметиламино-симм-триазин.

Выходы и физико-химические константы полученных аналогичным образом трис-замещенных производных симм-триазина приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	R'	Выход, %		Молекулярная формула	Т. пл., °C	N, %	
		а)	б)			найдено	вычислено
C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₇ NH	80,3	89,0	C ₁₀ H ₂₀ N ₆	114—115	37,45	37,50
(C ₂ H ₅) ₂ N	(C ₂ H ₅) ₂ N	85,6	90,2	C ₁₂ H ₂₄ N ₆	147°/2 мм*	31,43	31,57
(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	95,0	95,2	C ₉ H ₁₈ N ₆	169—170	40,34	40,00
Cl	C ₂ H ₅ NH	—	89,3	C ₇ H ₁₄ N ₅ Cl	150—152	34,74	35,01

* n_D²⁰ = 1,5210, d₄²⁰ = 0,9932.

б) Суспензию 2,6 г (0,01 моля) хлористого 4,6-бис-диметиламино-симм-триазилил-2-триметиламмония в 10 мл абс. толуола нагревают при 120° 2 часа. При нагревании выделенный хлористый метил идентифицируют в виде хлористого S-метилтиурония, пропуская его через ацетон-

вый раствор 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывают и получают 2 г (95,2%) 2,4,6-трис-диметиламино-симм-триазина с т. пл. 169—170° (октан). Найдено %: N 40,34. C₉H₁₅N₆. Вычислено %: N 40,00. R_f 0,47. Выход образовавшегося хлористого S-метилтиурония составляет 1,0 г (79,9%), т. пл. 57—58° (по лит. данным, т. пл. 59—60°) [5]. Найдено %: N 22,34; Cl⁻ 27,32. C₃H₇N₂SCl. Вычислено %: N 22,13; Cl⁻ 28,06. R_f 0,64.

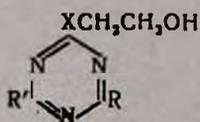
Аналогичным образом получены другие трис-замещенные и дизамещенные производные симм-триазина (табл. 1).

β-[4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-окси]этанола. а) К смеси 0,01 моля хлористого 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-триметиламмония и 2,5 г (0,04 моля) этиленгликоля при 0—5° и перемешивании по каплям приливают 0,4 г (0,01 моля) 10% водного раствора едкого натра. Смесь оставляют 2—2,5 часа, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе.

б) Смесь 0,1 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и моногликолята натрия, полученного растворением 2,3 г (0,1 г-ат) натрия в 40 г (0,66 моля) этиленгликоля, при перемешивании нагревают при 140° 10 час. После окончания реакции содержимое колбы переливают в холодную воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают на воздухе.

Выходы и физико-химические константы полученных по методам а) и б) соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2



X	R	R'	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °C	N, %		S, %	
				а)	б)		найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₉ H ₁₇ N ₅ O ₂	96,9	88,1	113—115	30,53	30,82	—	—
O	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₃ H ₂₅ N ₅ O ₂	75,3	70,6	36—38*	25,06	24,73	—	—
O	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₉ H ₁₇ N ₅ O ₂	91,2	93,6	104—105	31,26	30,82	—	—
O	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O ₂	82,6	78,0	96—98	28,65	29,04	—	—
O	NHC ₃ H ₇	NHC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ O ₂	80,1	79,8	32—33	27,80	27,45	—	—
S	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	C ₉ H ₁₇ N ₅ OS	—	86,3	89—91	28,53	28,80	13,71	13,16
S	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₃ H ₂₅ N ₅ OS	—	80,3	217—220/1 мм	23,41	23,24	10,90	10,70
S	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₉ H ₁₇ N ₅ OS	—	65,6	92—94	28,63	28,80	13,41	13,16
S	NHC ₂ H ₅	NHC ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ OS	—	85,6	86—88	27,61	27,23	12,56	12,45

* Т. кип. 183—185°/5 мм; n_D²⁰=1,5250; d₄²⁰=1,0791.

β -[4,6-бис-Алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-меркапто]этанолы. К 0,1 моля этилата натрия, полученного из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 90 мл абс. этанола, при перемешивании прибавляют 0,1 моля 2-меркапто-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и через 30 мин. из реакционной смеси отгоняют половину спирта. Затем к полученному меркаптиду приливают 16,0 г (0,2 моля) этиленхлоргидрина и содержимое колбы нагревают 30 мин. при 50—60°. После окончания реакции приливают воду, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, высушивают на воздухе (табл. 2), перекристаллизовывают из гексана или октана.

β -[4,6-բիս-Ալկիլ(ԴիԱլկիլ)ԱմինԱ-սիմ-ՏրիԱզինիլ-2-Օքսի
(Մերկապտո)]էթանոլներ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Լ. Հ. ԱԳՆԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-քլոր-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների տրիմեթիլամոնիոնումային աղերի և հիդրօքսիլ խումբ պարունակող մի քանի ռեազենտների փոխազդեցության ռեակցիան:

Ստացվել են β -[4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-օքսի]էթանոլներ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի տվյալներով:

4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտոների և էթիլենքլորհիդրիդի փոխազդմամբ ստացվել են β -[4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)-ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-մերկապտո]էթանոլներ:

β -[4,6-bis-ALKYL(DIALKYL)AMINO-sym-TRIAZINYL-2-OXY-
(MERCAPTO)] ETHANOLS

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and L. H. AGHAJANIAN

The synthesis of β -[4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-sym-triazynil-2-oxy]ethanols and also β -[4,6-bis-alkyl(dialkyl)amino-sym-triazinyl-2-mercapto]ethanols have been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
2. A. W. Hofmann, Ber., 18, 2773 (1885).
3. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений; Госхимиздат, М., 1962, стр. 654.
4. J. T. Thurston, J. R. Dudley, J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
5. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

VII. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТУБЕРКУЛОСТАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-
 И СОПОЛИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТУБАЗИД ИЛИ
n-АМИНОСАЛИЦИЛОВУЮ КИСЛОТУ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, С. Г. КАРАГЕЗЯН и В. Г. САРАФЯН

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

Поступило 20 IV 1973

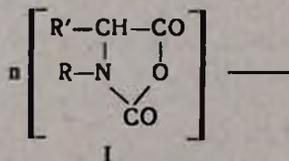
Полимеризацией *N*-карбоксиянгидридов и сополимеризацией смеси двух *N*-карбок-
 сиянгидридов α -аминокислот в присутствии тубазида или *n*-аминосалициловой кислоты
 (ПАСК) синтезирован ряд поли- и сополипептидов, связанных карбоксильным концом
 амидной связью с остатками указанных веществ. Показано, что некоторые из них обла-
 дают заметной антитуберкулезной активностью *in vitro*.

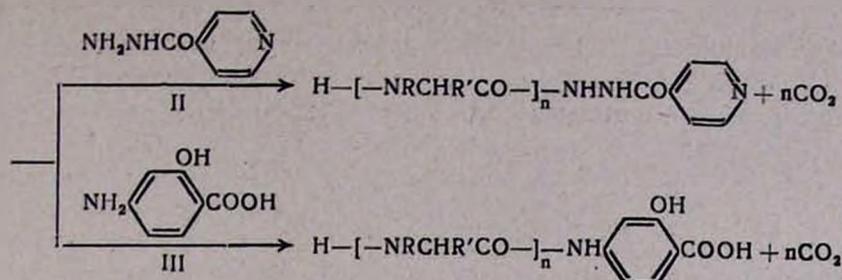
Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Одним из способов изменения свойств туберкулостатических препара-
 тов является присоединение их к полимерам—поливинилового спирту
 [1], производным декстрана [2], сополимерам кротонового альдегида,
 акриловой или метакриловой кислоты с винилпирролидоном [3]. При
 этом увеличивается длительность их действия и снижается токсичность.

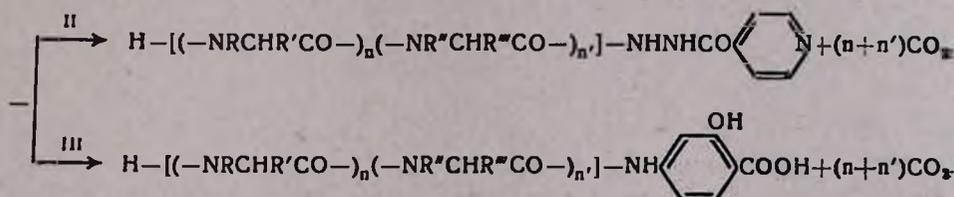
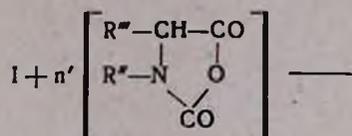
В продолжение ранее начатых работ по модификации лекарствен-
 ных веществ присоединением их к полипептидам [4,5] в настоящей статье
 сообщается о синтезе ряда поли- и сополипептидов, содержащих на кар-
 боксильном конце молекулы остатки туберкулостатических препаратов
 тубазида или *n*-аминосалициловой кислоты.

Полимеризацией *N*-карбоксиянгидридов DL-аланина и саркозина
 в присутствии тубазида или *n*-аминосалициловой кислоты получены во-
 дорастворимые полипептиды, связанные карбоксильным концом молеку-
 лы амидной связью с остатками указанных веществ (табл. 1):





Сополимеризацией же смеси *N*-карбоксиангидридов DL-аланина или саркозина с *N*-карбоксиангидридами ряда α -аминокислот, взятых в различных соотношениях, в присутствии тубазида или *n*-аминосалициловой кислоты получены аналогичные производные водорастворимых и водонерастворимых нерегулярных сополипептидов [6] (табл. 2).



Соотношение мольных количеств *N*-карбоксиангидридов и туберкулоостатических препаратов ($[A]/[J]$) при полимеризации равнялось 5:1 и 10:1 (тубазид) или 10:1 (ПАСК), а при сополимеризации—10:1, считая на суммарное количество двух взятых *N*-карбоксиангидридов.

УФ спектры водорастворимых производных поли- и сополипептидов, снятых в воде, имеют максимум поглощения в области 258—266 и 263—269 *нм*, характерный соответственно для тубазида и ПАСК. ИК спектры подтверждают полипептидный характер полученных веществ [4] и наличие в них остатков тубазида и ПАСК ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, $\text{C}=\text{N}$ в области 1610—1630 см^{-1}). Мольное соотношение аминокислот в сополипептидах в основном совпадает с исходным соотношением взятых в реакцию *N*-карбоксиангидридов. Реакция биурета для всех полимеров, кроме полисаркозилтубазида и полисаркозил-*n*-аминосалициловой кислоты, положительна. Молекулярные веса водорастворимых производных поли- и сополипептидов вычислены из процентного содержания аминокислота, определенного кулонометрическим титрованием бромом. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ синтезированных веществ полиэлектролитного характера находятся в пределах 0,25—0,65 (вода, 20°).

Противотуберкулезная активность синтезированных водорастворимых соединений изучалась *in vitro* методом серийных разведений в среде Со-

тона, сравнительно активные же препараты—в той же среде, содержащей 10% лошадиной сыворотки. Пробирки засеивались пленкой культуры штамма Academ'a и выдерживались в термостате при 37° в течение 7—10 дней. Параллельно в качестве контроля исследовались тубазид и ПАСК. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Туберкулоstaticкая активность поли- и сополипептидов, содержащих остатки тубазида или ПАСК, в некоторых случаях изменяется в зависимости от характера аминокислоты. При укорачивании длины пептидной цепи гомополипептидов активность сравнительно увеличивается в среде, содержащей сыворотку, и при ее отсутствии. При переходе от гомополипептидов к сополипептидам активность несколько увеличивается у ПАСК и уменьшается у тубазидсодержащих производных, за исключением поли-(DL-аланил, глицил)тубазида, активность которого в среде, содержащей сыворотку, повышается с увеличением мольной доли глицина в сополипептиде. Все препараты менее активны, чем тубазид и ПАСК, при изучении без сыворотки, но в ее присутствии производные тубазида сохраняют свою активность в большей степени, чем сам тубазид; в результате некоторые из них [полисаркозилтубазид, поли (DL-аланил, глицил)-тубазид] в 1,5—1,8 раза активнее в пересчете на чистый тубазид.

Экспериментальная часть

Полимеризация N-карбоксиянгидридов аминокислот в присутствии тубазида или n-аминосалициловой кислоты. К 5—10% раствору N-карбоксиянгидрида DL-аланина или саркозина в сухом диоксане прибавляют взятый в определенном соотношении раствор тубазида или ПАСК* в сухом диоксане. Конечная концентрация раствора в случае тубазида 2—4%, ПАСК—1—1,5%. Колбу с хлоркальциевой трубкой оставляют при 20—21° в течение нескольких суток. Выпавший осадок фильтруют (в случае ПАСК фильтрат упаривают, остаток объединяют с осадком), промывают диоксаном и петролевым эфиром и сушат в вакууме при 40—50°. Мольное соотношение реагентов, время полимеризации, выход и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Сополимеризация двух N-карбоксиянгидридов аминокислот в присутствии тубазида или n-аминосалициловой кислоты. Смешивают взятые в определенном соотношении растворы N-карбоксиянгидридов DL-аланина и глицина, DL-валина, саркозина, DL-норлейцина или L-фенилаланина или же саркозина и глицина с раствором тубазида или n-аминосалициловой кислоты в сухом диоксане. Конечная концентрация раствора в случае тубазида 2—4%, ПАСК—1—2,5%. Раствор с хлоркальциевой трубкой оставляют при 20—21° в течение нескольких суток. Выпавший осадок фильтруют [в случае поли(DL-норлейцил, DL-аланил)тубазида, поли(DL-аланил, DL-валил)-, поли(DL-аланил, саркозил)- и поли(сар-

* Для получения ПАСК водный раствор n-аминосалицилата натрия подкисляют 5% HCl, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

козил, глицил) ПАСК фильтрат упаривают, остаток объединяют с осадком], промывают диоксаном и петр. эфиром и сушат в вакууме при 40—50°. Мольное соотношение N-карбоксиянгидридов аминокислот и туберкулостатических препаратов, время полимеризации, выход и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 1

Полипептиды, содержащие остаток тубазид или ПАСК

Название препарата	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °C	N амина, %	Средний молекулярный вес	Бактериостатическая концентрация, мкг/мл	
	[A]/[J]	продолжительность, сутки					без сывортки	с сыворткой
Поли-DL-аланил-тубазид	5:1	7	83	130—133	2,97	470	1,5	50,0
Поли-DL-аланил-ПАСК	10:1	4	97	140*	1,49	940	25,0	100,0
Полисаркозил-тубазид	5:1	8	99	215*	3,62	390	1,5	3,0
Полисаркозил-ПАСК	10:1	8	56	220*	1,51	920	3,0	12,5
Полисаркозил-ПАСК	10:1	7	48	200—202	1,56	890	250,0	—
Поли-DL-аланил-ПАСК	10:1	11	99	215—218	1,09	1280	1000,0	—
Тубазид							0,05	1,5
ПАСК							3,0	25,0

* Начало температуры разложения.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

VII. ՏՈՒՐԱԶԻԴԻ ԿԱՄ ԱՎՄԻՆԱՍԱԼԻՑԻԱԹՔՈՒ ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԳՈԼԻՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ԳՈԼԻԹԵՐՑԻՒԳՆԵՐԻ ՍԵԹԵԶ ԵՎ ՏՈՒՐԵՐԿՈՒՆՈՍԱՏԻԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵՍՈՒՄԵՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Ս Գ. ՂԱՐԱԳՅՈՋՅԱՆ Ե Վ. Գ. ՍԱՐԱՅՅԱՆ

Սինթեզված են DL-ալանինի և սարկոզինի պոլիպեպտիդներ, DL-ալանինի և գլիցինի, սարկոզինի, DL-վալինի, DL-նորլեյցինի կամ L-ֆենիլալանինի, ինչպես նաև սարկոզինի և գլիցինի համատեղ պոլիպեպտիդներ, որոնք ամիդային կապով միացած են տուրազիդին կամ պ-ամինասալիցիլաթթվին: Պոլիպեպտիդների և համատեղ պոլիպեպտիդների ածանցյալներն ստացված են անջուր դիօքսանում, համապատասխան ամինաթթուների N-կարբօքսի-անհիդրիդների պոլիմերացմամբ, նշված տուրբրկուլոստատիկ պրեպարատների ներկայությամբ:

Պոլիմերների կառուցվածքը հաստատված է ԻԿ և ՈՒՄ սպեկտրների օգնությամբ: Որոշված է ամինաթթուների հարաբերությունը համատեղ պոլիպեպտիդներում, ինչպես նաև պոլիմերների միջին մոլեկուլային կշիռները և [η]:

Բերված են in vitro տուրբրկուլոստատիկ ազդեցության ուսումնասիրության արդյունքները:

Таблица 2

Сополипептиды, содержащие остаток тубазидна или ПАСК

Название препарата	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °С	Растворимость в воде	Соотношение аминокислот в сополипептидах**	N амина, %	Средний молекулярный вес	Бактериостатическая концентрация, мкг/мл	
	соотношен. N-карбоксиг. и тубазидна или ПАСК	время, сутки							без сы-воротки	с сы-вороткой
Поли(DL-аланил, глицил)тубазид	5:5:1	5	71	175*	+	1:0,91	1,45	960	3	6
Поли(DL-аланил, глицил)тубазид	10:5:1,5	13	75	210*	+	2:0,64	1,53	910	1,5	25
Поли(DL-норлейцил, DL-аланил)тубазид	5:10:1,5	12	72	200*	-	1:2	-	-	-	-
Поли(DL-норлейцил, DL-аланил)тубазид	5:5:1	12	47	210*	-	0,8:1	-	-	-	-
Поли(L-фенилаланил, DL-аланил)тубазид	5:5:1	13	70	210*	-	-	-	-	-	-
Поли(L-фенилаланил, DL-аланил)тубазид	5:15:2	13	81	160*	-	-	-	-	-	-
Поли(DL-валил, DL-аланил)тубазид	5:10:1,5	7	72	195*	+	0,92:2	1,40	1000	125	-
Поли(саркозил, DL-аланил)тубазид	5:5:1	6	98	155—157	+	0,93:1	1,80	780	250	-
Поли(саркозил, глицил)тубазид	5:10:1,5	4	93	205—208	+	0,84:2	2,21	630	500	-
Поли(саркозил, глицил)тубазид	5:5:1	5	98	180—183	+	0,77:1	1,92	730	250	-
Поли(саркозил, глицил)тубазид	10:5:1,5	5	92	140—142	+	2:0,62	1,85	800	250	-
Поли(глицил, DL-аланил)ПАСК	5:5:1	11	78	190*	+	0,8:1	0,85	1650	125	-
Поли(глицил, DL-аланил)ПАСК	10:5:1,5	11	69	175*	-	2:1,2	-	-	-	-
Поли(DL-аланил, DL-валил)ПАСК	10:5:1,5	8	91	195—197	+	2:0,92	0,85	1650	33	-
Поли(DL-аланил, саркозил)ПАСК	5:5:1	7	98	190—193	+	1:0,82	-	-	33	-
Поли(саркозил, глицил)ПАСК	5:5:1	6	58	230—232	+	1:0,71	-	-	125	-

** Порядок приведенных цифр соответствует порядку остатков в названии препарата,

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

VII. SYNTHESIS AND STUDY OF TUBERCULOSTATIC ACTION OF POLY-ND COPOLYPEPTIDES, CONTAINING TUBAZIDE OR *p*-AMINOSALICYLIC ACID

Ts. Ye. AGHAJANIAN, S. G. GHARAGUEZIAN and V. G. SARAFIAN

Polypeptides of DL-alanine and sarcosine, copolypeptides of DL-alanine and glycine, sarcosine, DL-valine, DL-norleucine or L-phenylalanine, as well as sarcosine and glycine have been synthesized, which are connected to tubazide or *p*-aminosalicylic acid by an amide linkage. The derivatives of poly- and copolypeptides have been obtained in anhydrous dioxane by polymerization of N-carboxyanhydrides of the corresponding aminoacids in presence of the above-mentioned tuberculostatics. The structure of the polymers has been confirmed by means of infra-red and ultra-violet spectra. The ratio of the average molecular weights of the poly- and copolypeptides have been determined.

The results of the in vitro study of the tuberculostatic activity are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Э. В. Дроздова, Т. М. Маркелова, ДАН СССР, 141, 1117 (1961).
2. Т. И. Козулицина, А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, А. Б. Лившиц, З. А. Роговин, Вопросы мед. хим., 14, 375 (1968).
3. Тр. II всесоюзн. симп. по химии и физико-химии физиологически активных полимерных веществ, Изд. Зинатне, Рига, 1971, стр. 73, 175, 206. Тезисы докладов 3-го симп. по физиологически активным полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Изд. Зинатне, Рига, 1971, стр. 3, 4, 8.
4. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972).
5. Ц. Е. Агаджанян, А. Х. Аблабутян, Э. В. Власенко, А. А. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 388 (1973).
6. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Ю. А. Давидович, Т. А. Макарова, Усп. хим., 44, 777 (1965).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.71+678.762.3+678.042

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОВЯЗКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ—
ПЛАСТИФИКАТОРАХ

А. Ш. САФАРОВ, А. В. ГЕВОРКЯН, М. Е. ОВСЕПЯН и С. С. ОГАНЕСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 31 V 1972

Изучены термодинамические свойства хлорированного стереорегулярного полиизопренового каучука (~96%) *цис*-1,4 конфигурации (ХСКИ) и поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) в различных пластификаторах.

Для всех исследованных систем полимер—растворитель установлены соотношения типа Марка—Куна—Хаувинка.

Показано, что термодинамическое сродство пластификаторов в отношении молекул ХСКИ несколько больше, что, по-видимому, обуславливается сильными межмолекулярными взаимодействиями дипольного характера.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

При исследовании механизма пластификации высокомолекулярных соединений, их совместимости и регулирования вязкости системы в разбавленных и концентрированных растворах полимеров существенное значение имеет характер межмолекулярного взаимодействия полимер—растворитель (или термодинамическое качество пластификатора) [1]. С этой точки зрения предлагаемая работа, в которой рассматриваются термодинамические свойства растворов хлорированного стереорегулярного полиизопренового каучука (~96%) *цис*-1,4 конфигурации и поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в различных пластификаторах, представляет определенный научный и практический интерес.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез исходных образцов полимеров был осуществлен ранее описанным способом [2,3]. Полимеры были очищены переосаждением из толуольных растворов метиловым спиртом и высушены в вакууме до постоянного веса; их фракционирование проведено метанолом при 20° методом дробного осаждения из 1% бензольных растворов. Молекулярные веса фракций определены на основании уравнений, установленных ранее [3,4]:

для ПТХБ в тетрагидрометане

$$[\eta] = 3,06 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,66}, \quad (1)$$

для ХСКИ в толуоле

$$[\eta] = 0,66 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,75}. \quad (2)$$

Характеристическая вязкость растворов фракций в пластификаторах: дибутил- и диоктилсебацанатах, дибутил- и диоктилфталатах определена в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда и Уббелодде при 20°. Очистка растворов (растворителей) и их приготовление для измерения производились согласно ранее описанной методике [2].

Удельный парциальный объем полимеров в растворах определен пикнометрически с использованием соотношения [5]:

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{m - m_0}{m\omega} \right), \quad (3)$$

где ρ_0 — плотность растворителя; m и m_0 — массы раствора и растворителя в данном пикнометре; ω — весовая доля полимера в растворе.

Результаты измерения молекулярных характеристик фракций ПТХБ и ХСКИ представлены в табл. 1 и на рисунке.

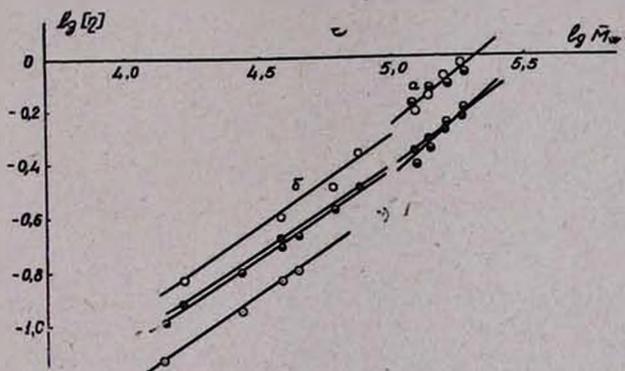


Рис. а, б. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для ряда фракций ПТХБ (а) и ХСКИ (б) в пластификаторах.

а. о — ДОФ; Δ — ДБС; \blacktriangle — ДБФ; \bullet — ДОС.

б. о — ЛОС; Δ — ДБС; \blacktriangle — ДБС; \bullet — ДОФ.

Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов были установлены уравнения типа Марка—Куна—Хаувинка для всех исследованных систем полимер—пластификатор. Значение параметров K и a в уравнении Марка—Куна—Хаувинка, а также результаты определения термодинамических параметров межмолекулярного взаимодействия полимер—пластификатор V и X_1 приведены в табл. 2.

То обстоятельство, что бинарные системы полимер—пластификатор с термодинамической точки зрения представляют собой истинные растворы, свидетельствует о совместимости исследованных систем на моле-

кулярном уровне и, следовательно, пластификация в данном случае происходит по внутривязочному механизму [6]. Напротив, пластификацию этих же полимеров хлорированными парафинами, в которых ХСКИ и ПТХБ ограниченно набухают, следует рассматривать как протекающую по межвязочному механизму.

Таблица 1

Молекулярные характеристики фракций хлорсодержащих полимеров в пластификаторах

№ фракции ПТХБ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	[η], 100 см ³ /г			№ фракции ПТХБ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	[η], 100 см ³ /г		
		ССl ₄	ДБС	ДОС			ССl ₄	ДБХ	ДОФ
II'	7,6	0,52	0,32	0,43	II''	4,26	0,35	0,21	0,16
III'	6,0	0,44	0,26	0,32	III''	3,67	0,32	0,20	0,14
IV'	3,7	0,32	0,21	0,25	IV''	2,58	0,25	0,16	0,11
V'	1,6	0,18	0,12	0,15	V''	1,38	0,17	0,10	0,08

№ фракции ХСКИ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	[η], 100 см ³ /г				
		толуол	ДБС	ДОС	ДБФ	ДОФ
II	18,5	0,58	0,93	0,60	0,63	1,05
III	16,0	0,52	0,80	0,54	0,52	0,80
IV	14,1	0,45	0,71	0,48	0,49	0,75
V	12,5	0,39	0,63	0,44	0,39	0,64

Таблица 2

Термодинамические свойства хлорсодержащих полимеров в пластификаторах

Пластификаторы	V		B · 10 ²⁷		X ₂		K · 10 ⁻⁴		a	
	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ
ДБС	0,6038	0,54	0,6856	2,846	0,31	-0,43	2,88	0,55	0,62	0,8
ДОС	0,662	0,683	1,344	1,51	0,075	0,05	2,63	0,66	0,65	0,75
ДБФ	0,636	0,671	1,42	1,93	0,15	0,08	1,59	0,38	0,67	0,80
ДОФ	0,646	0,615	0,890	1,71	0,25	-0,06	1,51	0,55	0,65	0,80

Полученные нами результаты показывают, что термодинамическое качество пластификатора несколько больше для растворов ХСКИ, что, по-видимому, обусловливается взаимодействием полимер—растворитель дипольного характера для более полярных молекул в растворах [7].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова, Н. С. Прохорова, Усп. хим., 40, 142 (1971).
2. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиан, А. С. Маркарян, С. Г. Тадевосян, Уч. зап. ЕРГУ, вып. 3, 53 (1971).
3. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Арм. хим. ж., 26, 1040 (1973).
4. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомолекул. соедин., 16А, 385 (1974).
5. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Зав. лаб., 33, 1358 (1967).
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд. «Химия», М., 1968.
7. А. В. Геворкян, Усп. хим., 41, 401 (1972).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XVII. МНОГОКРАТНАЯ РЕАКЦИЯ МЕНШУТКИНА В РЯДУ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНЫЙ БРОМ В β -ПОЛОЖЕНИИ К АЗОТУ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН, Н. М. ДАВТЯН,
 Г. Е. КРБЕКЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных материалов, Ереван

Поступило 12 XII 1972

Показано, что 1-диалкиламино-4-бромбутены-2, -4-бром-3-метилбутены-2, 4-бром-3-хлорбутены-2 при стоянии подвергаются многократной реакции Меншуткина, приводя к водорастворимым линейным полимерам с аммонийным азотом в цепи.

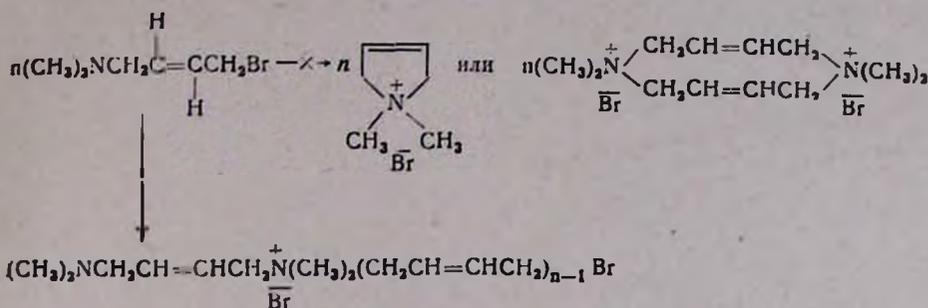
Табл. 1, библиографические ссылки 2.

транс-1,4-Дибромиды диенов были использованы в синтезе различных аминов и аммониевых солей [1]. В частности, недавно одним из нас совместно с Бабалян и Гюльназаряном, был разработан метод получения несимметричных 1,4-диаминов взаимодействием β -диалкиламинопропионитрила с *транс-1,4*-дибромидами диенов в эфире или другом неполярном растворителе с последующим действием вторичным амином и щелочью на образовавшуюся соль аммония [2].

При попытке получить *транс-1*-диметиламино-4-бромбутен-2 щелочным расщеплением соответствующей соли с β -цианэтильной группой нами было замечено, что из эфирного раствора амина при стоянии выпадает белая соль, не имеющая четкой температуры плавления (табл.).

Обильное солеобразование происходит и при попытке перегнать вышеупомянутый амин.

Внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием бромистого *N,N*-диметилпирроля исключалось *транс*-строением ненасыщенной группы и исключало образование циклической диаммониевой соли. Оставалось предположить, что амин при стоянии или нагревании подвергается многократной реакции Меншуткина, приводя к полимерной аммониевой соли с аммонийным азотом в полимерной цепи:



Образование полиаммониевой соли нами доказано на основании данных по характеристической вязкости растворов этих солей в воде или метаноле.

Измерения характеристической вязкости растворов проводили модифицированным вискозиметром типа Уббелоде с висязим уровнем при $t=20^\circ$. Данные по $[\eta]$ представлены в таблице.

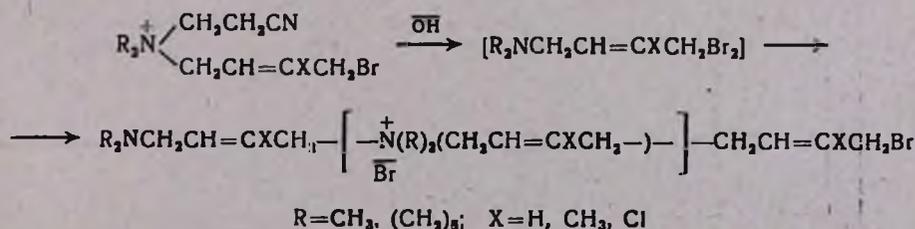
Следует подчеркнуть, что для водных растворов синтезированных нами продуктов, несмотря на наличие в звеньях заряженных функциональных групп, концентрационная зависимость вязкости описывается обычным уравнением Хаггинса $\frac{\eta_{\text{rel}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]C + \dots$, предложенным для нейтральных полимеров. Это обстоятельство, очевидно, объясняется небольшим размером растворенных макромолекул, свойственным олигомерным цепям.

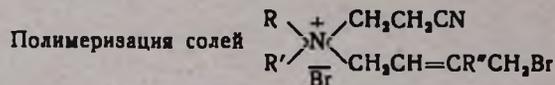
Для качественного сравнения этих образцов в таблице приведены также значения их молекулярных весов. Для определения \bar{M}_v мы исходили из тех соображений, что для подобных нейтральных макромолекул в растворе сохраняется обычная клубкообразная структура и поэтому значение показателя степени a в общеизвестном уравнении вязкости Марка—Куна—Хаувинка принималось равным 0,7.

При нагревании спиртового раствора полимера происходит частичная деполимеризация, о чем свидетельствует уменьшение характеристической вязкости (табл.).

При осуществлении реакции в среде спирта, т. е. при взаимодействии моноаммониевой соли со спиртовой щелочью, также получается полимер, имеющий примерно такую же низкую вязкость.

Полиаммониевые соли нами получены также из дибромидов изопре-на и хлоропрена:





Таблица

№ опыта	Исходная соль			Щелочь	Условия опыта			Полимер	Выход, %	[η]	Средний мол. вес.	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Br, %	
	R	R'	R''		t, °С	время	растворитель							найдено	вчислено
1	CH ₃	CH ₃	H	NaOH	комн. т-ра	4 дня	эфир	$-\left[-(CH_2)_n \overset{+}{N} \underset{Br}{CH_2} CH=CHCH_2-\right]_n^-$	64	0,22	22000	обуглив. выше 275	(C ₆ H ₁₂ BrN) _n	44,21	44,93
2	CH ₃	CH ₃	H	KOH	72	14 час.	этанол	.	80,5	0,025	1000	—	.	45,33	44,93
3	CH ₃	CH ₃	H	NaOH	65	50 час.	метанол	.	97,7	0,053	2900	175—210	.	44,98	44,93
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	KOH	72	14 час.	этанол	$-\left[-(CH_2)_n \overset{+}{N} \underset{Br}{CH_2} CH=C \underset{CH_3}{CH_2}-\right]_n^-$	83,2	0,047	2400	78—125	(C ₇ H ₁₄ BrN) _n	41,38	41,66
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NaOH	65	50 час.	метанол	.	98,4	0,042	1960	—	.	41,44	41,66
6	CH ₃	CH ₃	Cl	NaOH	комн. т-ра	4 дня	эфир	$-\left[-(CH_2)_n \overset{+}{N} \underset{Br}{CH_2} CH=C \underset{Cl}{CH_2}-\right]_n^-$	33,01	0,04	1800	143—153	(C ₆ H ₁₁ ClBrN) _n	38,14	37,64
7	CH ₃	CH ₃	Cl	KOH	72	14 час.	этанол	.	84,7	0,025	1000	120—153	.	37,53	37,64
8	(CH ₂) ₃		H	KOH	72	12 час.	.	$-\left[-(CH_2)_n \overset{+}{N} \underset{Br}{CH_2} CH=CHCH_2-\right]_n^-$	91,74	0,03	1250	гигроск.	(C ₉ H ₁₆ BrN) _n	36,75	36,69
9	(CH ₂) ₅		CH ₃	KOH	72	18 час.	.	$-\left[-(CH_2)_n \overset{+}{N} \underset{Br}{CH_2} CH=C \underset{CH_3}{CH_2}-\right]_n^-$	90,56	0,04	1800	гигроск.	(C ₁₀ H ₁₈ BrN) _n	34,44	34,48
10	(CH ₂) ₅		Cl	KOH	72	12 час.	.	$-\left[-(CH_2)_n \overset{+}{N} \underset{Br}{CH_2} CH=C \underset{Cl}{CH_2}-\right]_n^-$	95,04	0,04	1800	гигроск.	(C ₉ H ₁₅ ClBrN) _n	31,87	32,07

* При нагревании этого полимера в метаноде (3 г в 20 мл) 50 час. при 65° получается полимер с [η] = 0,12 ($\bar{M}_v = 7800$).

Полученные полимеры хорошо растворяются в воде, метаноле, этаноле, не растворяются в эфире и бензоле.

Экспериментальная часть

Исходные моноаммониевые соли получены взаимодействием β -диалкиламинопропионитрилов с *транс*-1,4-дибромидами диенов в среде сухого эфира по [2].

Получение полиаммониевых солей 1-диалкиламино-3-замещенных 4-бромбутенов-2.

а) При комнатной температуре в эфире к 0,1 моля исходной соли добавляют 100 мл эфира и при перемешивании и охлаждении водой прикапывают тройное мольное количество 50% водного раствора едкого натра. Эфирный слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром (по 50 мл). Через некоторое время начинает выпадать полиаммониевая соль. Данные приведены в таблице. б) При нагревании спиртовой щелочью к раствору 0,1 моля исходной соли в 50 мл спирта приливают раствор 0,1 моля едкого кали в 30 мл спирта. После отфильтрования осевшего бромистого калия (выход почти количественный) фильтрат нагревают. Полимеры выделяют отгонкой растворителя. Данные приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 2, 1987 (1966); М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 493 (1965).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Д. В. Григорян, Арм. хим. ж., 25, 228 (1972).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕМ
 ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ К α,ω -ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМ
 СОЕДИНЕНИЯМ

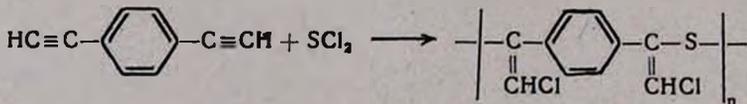
Л. А. АКОПЯН, Э. В. ОВАКИМЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

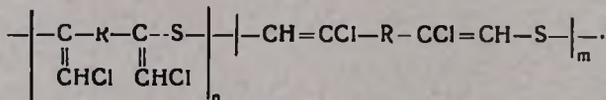
Поступило 8 V 1973

Недавно было показано, что ацетиленовые соединения в мягких условиях присоединяют двухлористую серу с образованием соответствующих хлорвинилсульфидов; при этом, в зависимости от природы монозамещенных ацетиленов, присоединение может протекать как в α -, так и в β -положениях относительно заместителя [1].

В настоящем сообщении изучена возможность полиприсоединения двухлористой серы к диацетиленовым соединениям с целью получения нового типа полимеров с хлорвинилсульфидными группировками. Были использованы *n*-диэтилнитробензол и ряд бис-производных α -ацетиленовых спиртов. Полиприсоединение гладко протекает в хлористом метилена с образованием полимеров с хорошими выходами (табл.). Учитывая литературные данные о направлении присоединения двухлористой серы к фенилацетилену [1], присоединение ее к *n*-диэтилнитробензолу можно представить следующим образом:

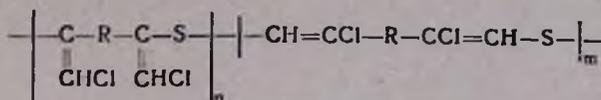


В случае бис-эфиров пропаргиловых спиртов (табл.) одновременно возможны оба направления присоединения, и в результате можно ожидать образование полимера со смешанной структурой:



К раствору 2—4 г диацетиленового соединения в 15 мл хлористого метилена при охлаждении (0 + 2°) и перемешивании добавляли в течение 40 мин. раствор эквимольного количества двухлористой серы в 15 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 1 час и при комнатной температуре 2,5 часа. Полимеры выделяли из

Таблица



R	Выход поли- мера, %	[η] в бензоле при 20°	Т-ра размягч. °С	Анализ, %			
				Cl		S	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
 (m=0)	89,5	0,12	87—94	30,32	30,91	14,00	14,00
CH ₂ O-  -OCH ₂ -	41,5	0,12	58—64	27,74	24,52	11,00	11,08
CH ₂ O ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₂ -	88,2	0,15	каучукопод.	23,26	23,89	10,80	10,79
CH ₂ O ₂ CCH=CHCO ₂ CH ₂ -	72,8	0,13	.	24,26	24,02	10,60	10,84
C(CH ₃) ₂ O ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ C(CH ₃) ₂ -	50,1	0,16	.	16,00	18,60	11,11	8,41

реакционной смеси осаждением петролейным эфиром и сушили в вакууме (12 мм) при 54°. Полученные полимеры представляют собой порошкообразные или каучукоподобные вещества с сравнительно небольшим молекулярным весом ([η]=0,12—0,16), растворимые в бензоле, ацетоне и диоксане. В ИК спектрах полимеров, кроме частот, соответствующих мономерным остаткам, имеются четкие полосы поглощения в области 1660—1650 см⁻¹, характерные для несопряженных хлорвинильных групп.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. J. Barton, R. G. Zika, J. Org. Chem., 35, 1729 (1970).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+539.196.2+536.48

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ
 И РАДИКАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПР

В ряде случаев представляет интерес изучение реакций атомов и радикалов при низких температурах. Это касается, в частности, реакций с отрицательной или слабой температурной зависимостью скорости. В этих целях можно применять конструкцию сосуда (рис.), использованную в настоящей работе для изучения кинетики гетерогенной рекомбинации атомов Н и О методом ЭПР. Реактором служила кварцевая трубка 1,

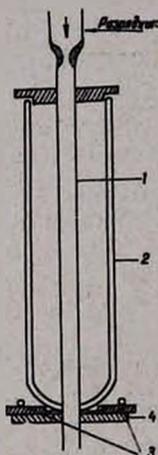


Рис. 1 — реактор, 2 — сосуд Дьюара, 3 — медная трубка, 4 — верхняя крышка резонатора.

дольной диффузии была
 нение неравенства [3,4]

$$\frac{kD}{V^2} \ll 1, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции, D — коэффициент диффузии, V — линейная скорость струи. Концентрации атомов Н и О не превышали 10^{14} частиц/см³, давление (P) смеси 1,8 тор. Это позволяло пренебречь рекомбинацией в объеме.

Константа скорости определялась по выражению [5,6]

$$\ln\left(\frac{J}{P}\right) = C - kt, \quad (II)$$

где J —относительная интенсивность линии в спектре ЭПР рекомбинирующих атомов (в случае атомов O —интегральная относительная интенсивность [5]), t —время реакции, равное отношению длины зоны реакции к скорости струи (V), C —постоянная. В хорошем согласии с этим уравнением во всех сериях опытов $\ln(J/p)$ зависит от t линейно. При -75° средние величины k , определенные из угловых коэффициентов этих прямых, равны $0,95 \pm 0,2$ и $3,6 \pm 0,4 \text{ сек}^{-1}$ для атомов H и O , соответственно. При 20° значения k равны $1,1 \pm 0,2$ и $3,7 \pm 0,4 \text{ сек}^{-1}$. Слабое уменьшение k с понижением температуры можно объяснить растущей ролью физической адсорбции при низких температурах.

Методику варьирования времени реакции путем изменения линейной скорости струи при постоянной длине реакционной зоны ранее мы использовали также для изучения гомогенных би- и тримолекулярных реакций атомов H , D и O , в том числе реакций с этаном [1] и пропаном [7]. При этом в случае необходимости учитывалась продольная диффузия.

Именно эта методика варьирования времени реакции позже использовалась в статье [8]. Вместе с тем, однако, автор совершенно неправильно отождествляет описанную нами методику с методикой работ [3,9]. В отличие от наших работ, в [3,9] варьирование времени реакции достигалось путем изменения длины зоны реакции. С этим различием в методиках связаны также существенные различия в конструкциях экспериментальных установок.

Автор статьи [8], упоминая наши работы [1,2] по изучению рекомбинации атомов H и O , где варьировалось давление, неправильно утверждает, будто в случае атомов O и N «давление нужно оставить постоянным». Очевидно, что в этом нет никакой необходимости, т. к. если ударное уширение ощутимо, то в расчетах можно использовать интегральные (в данном случае относительные) интенсивности линий в спектре. Именно так мы и поступали при изучении реакции атомов O , о чем специально было сказано в [5,6]. Кроме того, хорошо известно (напр. [10]), что в отличие от атомарного кислорода, атомы N и H не имеют орбитального момента. Поэтому в условиях работ [1—8] ударное уширение в спектрах атомов N и H настолько мало, что в спектрометрах типа использованных нами (и в [8]) варьирование давления не изменяет ширину спектральных линий. Все это обстоятельно рассмотрено в литературе (напр., [5, 11, 12]).

В этой связи отметим, что поскольку без учета диффузии величина (x/V) есть время реакции (t), то выражение (9), приведенное вместе с упомянутым выше утверждением в [8], есть ни что иное, как обычное уравнение реакции первого порядка, известное из учебников физической химии. Для применения этого уравнения к реакциям в струе не требуется

постоянства x или начальной концентрации. То же самое об уравнении (5) в статье [8]: сократив величины P , стоящие под знаками логарифмов в обеих частях уравнения (и являющиеся поэтому лишними), и учитывая сделанные автором обозначения (a , b), видим, что это выражение совпадает, например, с уравнением (2) работы [3]. Эти уравнения сами по себе не могут определять недостатки или преимущества струевой методики, в которой x или скорость подачи молекулярного реагента постоянны.

Преимущества же описанной в [1,2] методики с постоянной x определяются простотой варьирования времени реакции и тем, что при этом исключается неопределенность, связанная с различной эффективностью рекомбинации на различных участках поверхности вдоль реакционного сосуда.

В. В. АЗАТЯН,
Е. И. ИНТЕЗАРОВА

Институт химической физики
АН СССР, Москва

Поступило 21 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).
2. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, Л. Б. Романович, Кин. и кат., 9, 1188 (1968).
3. А. А. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 46, 490 (1967).
4. В. В. Азатян, ДАН СССР, 203, 137 (1972).
5. В. В. Азатян, А. Н. Баратов, Л. П. Вогман, Э. Г. Дзоценидзе, М. Д. Мусеридзе, Материалы III Всес. совещ. по тушению пожаров, М., 1972.
6. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филиппов, Кин. и кат., 13, 1389 (1972).
7. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян, Кин. и кат., 12, 5 (1971).
8. Ф. А. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 194 (1973).
9. М. А. А. Clupe, В. А. Thrush, Proc. Roy. Soc., A-275, 544 (1963).
10. Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. 2, Изд. технико-теоретич. литературы, М.—Л., 1950.
11. А. А. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 51, 5215 (1969).
12. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Арм. хим. ж., 26, 177 (1973).

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК. 678.01:53+678.744.422.

ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЕ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ
ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

М. А. ЭНФИАДЖЯН и Э. Т. ПОГОСЯН

Ереванский отдел НПО «ПЛАСТПОЛИМЕР»

Исследован процесс пленкообразования из водных дисперсий полимеров сложных виниловых эфиров.

Результаты испытания пленок показывают, что с увеличением длины кислотного радикала в боковой цепи при переходе от поливинилацетата к поливинилбутирату замедляется скорость процесса пленкообразования. Установлено, что при одинаковом количестве эмульгатора в дисперсиях полимеров набухание пленок в воде больше у более полярного полимера.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—246—74 Деп.
от 7 февраля 1974

Рис. 3, табл. 3. библиограф. ссылок 9.

Поступило 30 X 1970.

Ըճգեանուր և ֆիզիկական բիմիա

Օրգոլիսանյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ., Տոնոյան Վ. Դ. — Տարբեր շերմաստի-
ճաննեքուս սինթեզոված պոլիքլորապրենի բյուրեղացման կինետիկան . . . 171

Շահնագարյան Գ. Մ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ: XI. Տրիբրոմէթի-
լենը քացախազերթթվով օքսիդացնելով դիբրոմքացախաթթվի փոխարկելի-
ազոզ դործոններ 177

Ս.Յօրգեանական և անալիտիկ բիմիա

Մելիքսերյան Ա. Գ., Ղափանցյան Է. Ե., Ղուկասյան Ժ. Հ., Բաբայան Հ. Դ. —
Մծմբական թթվի մեջ 20 և 80°-ում կալցիումի մոլիբդատի լուծելիութան
ուսումնասիրութիւն 183

Գրիգորյան Լ. Հ., Արծրունի Վ. Ժ., Թառայան Վ. Մ. — Թալիումի էքստրակցիոն-
ֆլուօրիմետրիկ որոշում ակրիլինային դեղինով 189

Օրգեանական բիմիա

Միրզայան Ռ. Գ., Խաչատրյան Թ. Ա. — Հիդրօքսիլ-միէի մի քանի Օ-ածանցյալ-
ների մասս-սպեկտրները 192

Վասիլև Ռ. Ֆ., Նալբանդյան Ջ. Մ. — Գերօքսիդների և լավ լյուսինացնող
ամինով անզուլոված օքսազոլի, օքսապիտազոլի և բենզոլիէթիլների սեպ-
ցիաններու թէմիալյուսինացնողներն 199

Մնացականյան Վ. Հ., Ռեազովա Լ. Վ. — Tanacetum myriophyllum Willd. բույսի
ֆիտոթէրապիան անալիզը: II. Տանալիքների կոուլցովածքի մասին 208

Բաբայան Ա. Թ., Գոյարյան Ս. Յ., Գրիգորյան Ջ. Վ., Ռազինա Տ. Լ., Ոսկանյան
Ռ. Ս. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւն-
ների բնագավառում: XCII. Ազոտի մաս ալիլի խմբերի և β-չնագեցած
խմբի ձ-տեղակալիչների ազդեցութիւնը ցիկլացման վրա 213

Տողանյան Ս. Վ., Բաբայան Վ. Հ. — 1-Արիլ-2,3,4-տրիքլորբուտեն-2-ի մի քանի
փոխարկումներ 231

Ավետյան Մ. Հ., Սարգսյան Մ. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — N-(2-հալոգենէթիլ)էթիլեն-
իմինների սինթեզ 225

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Գրիգորյան Է. Ա., Սարումյան Ե. Ա. — β-չնագեցած ամին-
ների սինթեզ և փոխարկումներ: XV. Ստերոլի ամինավորում արոմատիկ
ամիններով, նատրիումի ներկայութեամբ 229

Վարդանյան Ս. Հ., Մինասյան Ս. Ա. Կուտոյան Ռ. Հ. — Հետաքննչիկ շարքի գլի-
ցիդային թթուների մի քանի ամիդների սինթեզ 233

Դովարյան Վ. Վ., Էլիսայան Կ. Ա., Աղաջանյան Լ. Հ. — β-[4,6-բիս-Ալիլիլ(գիտալ-
կիլ)ամին-օ-սիմ-տրիպտիլ-3-օքսի(մերկապտա)]էթանոլներ 238

Աղաջանյան Յ. Ե., Ղարազոյան Ս. Գ., Սարաֆյան Վ. Գ. — Կենսաբանորեն ակ-
տիվ պոլիմերներ: VII. Տուբազիդ կամ պ-ամինասուլֆիլթիլթթու պարու-
նակոզ պոլի- և համասեղ պոլիպեպտիդների սինթեզ և տուբերկուլոստա-
տիկ ազդեցութեան ուսումնասիրութիւն 244

Կտրեւ Խաղորդումներ

Սաֆարով Ա. Շ., Գեորգյան Ա. Վ., Հովսեփյան Մ. Ե., Հովհաննիսյան Ս. Ս. — Քլոր
պարունակոզ պոլիմերների թերմոդինամիկական հատկութիւնները բարձր
մածոցիկ լուծիչներում—պլաստիֆիկատներում 250

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Առաքելյան Է. Մ., Դավրյան Ն. Մ., Կրեկիյան Գ. Ե., Գեոր-
գյան Ա. Վ. — β-չնագեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XVII.
Մենչուսկիինի բազմապատիկ սեպցիան ազոտի նկատմամբ ձ-դիբրոմ
ալիլային բրոմ պարունակոզ β-չնագեցած ամինների շարքում 254

Հակոբյան Լ. Ա., Հովակիմյան Է. Վ., Մացոյան Ս. Գ. — Պոլիմերների սինթեզ՝
α,ω-երկացեալիչնային միացութիւններին ժծմբի երկքլորիդի բազմա-
միացմամբ 258

Ազատյան Վ. Վ., Ինտեգարովա Ս. Ի. — Ցածր ջերմաստիճաններում էթիլ օդա-
դրծամար առոմների և ռազիկալների զազաֆազ սեպտիաների սևում-
նասիրության մեթոդիկա 260

**ԳԵՑԻՂԻՆԱԿ ԳԵԿՈՑԱՅՎԱԾ ԻՈՂՎԱԾՆԵՐԻ ԱՆՈՑԱՅԻԱՆԵՐ
և ռեֆերատներ**

Լեֆիաջյան Լ. Ա., Գոդոսյան Է. Տ. — Բազանթազոյացում վինիլէսթերների պոլի-
մերների ջրային գիսպիրտաներից 263

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Ордухания К. А., Багдасарян Р. В., Тоноян В. Д. — Кипетика кристалли-
зации полихлоропрена, синтезированного при различной температуре
полимеризации 171

Шахназарян Г. М. — Молекулярные перегруппировки. XI. Факторы, влияю-
щие на превращение трибромэтилена в дибромуксусную кислоту при
окислении надуксусной кислотой 177

Неорганическая и аналитическая химия

Меликсетян А. П., Капанян Э. Е., Гукасян Ж. Г., Бабаян Г. Г. — Изуче-
ние растворимости молибдата кальция в серной кислоте при 20 и 50° 182

Григорян Л. А., Арцруни В. Ж., Тараян В. М. — Экстракционно-флуори-
метрическое определение микрограммовых количеств таллия акриди-
новым желтым 188

Органическая химия

Мирзоян Р. Г., Хачатурян Т. А. — Масс-спектры некоторых О-производ-
ных гидроксилamina 192

Васильев Р. Ф., Налбандян Дж. М. — Хемилюминесценция в реакциях пе-
рекисей с хорошо люминесцирующими амин-замещенными оксидназола,
оксазола и бензонилэтилена 199

Мнацаканян В. А., Ревазова Л. В. — Фитохимический анализ *Tanacetum*
myrtillophyllum Willd. II. О строении танамирина 208

Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Григорян Д. В., Разина Т. Л., Восканян
В. С. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений.
ХСII. Влияние природы алкильных групп у азота и δ -заместителя в
 β, γ -непредельной группе на циклизацию 213

Тоганян С. В., Бабаян В. О. — Некоторые превращения 1-арил-2,3,4-трп-
хлорбутена-2 221

Аветян М. Г., Саркисян М. Г., Мацоян С. Г. — Синтез N-(2-галогенэтил)-
этидениминов 225

Мартиросян Г. Т., Григорян Э. А., Сарумян Е. А. — Синтез и превраще-
ние β, γ -непредельных аминов. XV. Алкилирование ароматических ами-
нов стиролом в присутствии натрия 229

Вартанян С. А., Минасян С. А., Куроян Р. А. — Синтез некоторых амидов
глицидных кислот гетероциклического ряда 233

Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — β -[4,6-бис-Алкил(ди-
алкил)амино-симм-триазирил-2-окс(меркапто)]этанолы 238

<i>Агаджанян Ц. Е., Карагезян С. Г., Сараян В. Г.</i> — Биологически активные полимеры. VII. Синтез и изучение туберкулостатического действия поли- и сополипептидов, содержащих тубазид или <i>l</i> -аминосалициловую кислоту	244
---	-----

Краткие сообщения

<i>Сафаров А. Ш., Геворкян А. В., Овсепян М. Е., Оганесян С. С.</i> — Термодинамические свойства хлорсодержащих полимеров в высоковязких растворителях—пластификаторах	250
<i>Мартirosян Г. Т., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Крбекян Г. Е., Геворкян А. В.</i> — Синтез и превращения β,γ -непредельных аминов. XVIII. Многократная реакция Меншуткина в ряду β,γ -непредельных аминов, содержащих аллильный бром в δ -положении к азоту	254
<i>Акопян Л. А., Овакимян Э. В., Мацюян С. Г.</i> — Синтез полимеров полиприсоединением двуххлористой серы к α,ω -диацетиленовым соединениям	258

Письма в редакцию

<i>Азатян В. В., Интезарова Е. И.</i> — Методика изучения газофазных реакций атомов и радикалов при низких температурах с использованием ЭПР	260
--	-----

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Энфиаджян М. А., Погосян Э. Т.</i> — Пленкообразование из водных дисперсий полимеров сложных виниловых эфиров	263
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Ordoukhanian K. A., Baghdassarlan R. V., Tonoyan V. D.</i> — The kinetics of Crystallization of Polychloroprene, Synthesized at Different Temperatures	175
<i>Shahnazarlan G. M.</i> — Molecular Rearrangements. XI. Factors influencing the Oxydation of Tribromoethylene by Peracetic Acid Leading Dibromoacetic Acid	177

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Meliksetian A. P., Ghapantsian E. E., Ghoukaslan Zh. H., Babayan H. G.</i> — Solubility of Calcium Molybdate in Sulphuric Acid at 20 and 50°C	182
<i>Grlgorian L. H., Artsroun V. Zh., Tarayan V. M.</i> — Extractive-fluorometric Determination of Thallium with Acridine Yellow	188

Organic Chemistry

<i>Mirzoyan R. G., Khachatourian T. A.</i> — Mass-spectra of Some O-derivatives of Hydroxylamine	192
<i>Vassilyev R. F., Nalbandian J. M.</i> — Chemiluminescence in the Reactions of Peroxides with Well Luminescent Amine-Substituted Oxazole, Oxadiazole and Benzolethylene	199
<i>Mnatsakanian V. H., Revazova L. V.</i> — Phytochemical Analysis of <i>Tanacetum Myrtillophyllum</i> Willd. II. The Structure of Tanamirin	208

<i>Babayan A. T., Kochartan S. T., Grigorian J. V., Razina T. L., Voskhanian V. S.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. XCII. Influence of the Nature of Alkyl Groups at the Nitrogen Atom and of δ -substitutes at β,γ -unsaturated Groups on Cyclization	213
<i>Toghanlan S. V., Babayan V. H.</i> —Some Transformations of 1-Aryl-2,3,4-trichlorobutene-2	221
<i>Avetian M. H., Sarkissian M. G., Matsoyan S. G.</i> —The Synthesis of di-(2-halogenethyl)ethylenimine	225
<i>Martirosian G. T., Grigorian E. A., Saroumian E. A.</i> —The Synthesis and Transformation of β,γ -unsaturated Amines. XV. Amination of Styrene by Aromatic Amines in the Presence of Metallic Sodium	229
<i>Vartanian S. H., Minassian S. A., Kouroyan R. H.</i> —Synthesis of Some Glycidic Acid Amides of Heterocyclic Series	233
<i>Doulalian V. V., Ellazian K. A., Aghajanian L. H.</i> — β -[4,6-bis-Alkyl(dialkyl)amino-sym-triazolnyl-2-oxy-(mercapto)]ethanols	238
<i>Aghajanian Ts. Ye., Gharaguzian S. G., Sarafian V. G.</i> —Biologically Active Polymers. VII. Synthesis and Study of Tuberculostatic Action of Poly- and Copolypeptides, Containing Tubazide or <i>p</i> -aminosalicylic Acid	244

Short Communications

<i>Safarov A. Sh., Gevorkian A. V., Housepian M. E., Hovhannessian S. S.</i> —The Thermodynamic Properties of Chlor Containing Polymer in High-Viscosity Solvent—Plastisizers	250
<i>Martirosian G. T., Arakelian E. M., Davtian N. M., Krbekian G. E., Gevorkian A. V.</i> —The Synthesis and Conversions of β,γ -unsaturated Amines. XVII. The multiple Menshutkin Reaction of β,γ -unsaturated Amines, containing Allylic Bromide in δ -position to Nitrogen	254
<i>Hakopian A. A., Hovakimian E. V., Matsoyan S. G.</i> —Synthesis of Sulphur Containing Polymers on the Basis of α,ω -Diacetylenic Compounds	258

Letters to the Editor

<i>Azatian V. V., Intezarova E. I.</i> —An EPR Method for the Study of the Reactions of Atoms and Radicals in the Gas Phase at Low Temperature	260
--	-----

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

<i>Enfajian M. A., Poghosian E. T.</i> —Film Formation from Aqueous Dispersions of Vinyl ethers	263
---	-----