

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բադանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իսկիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Բ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մխրեանյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմիյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),  
Т. В. Крмойн, М. Г. Манвелян, А. А. Мантшиян, Э. А. Маркарян,  
Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Таранн,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.466.22

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦИНА  
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
 И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Э. А. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 1973

Изучена кинетика окисления глицината серебра персульфатом в бескислородной среде, в интервале температур 15—40°. Установлено, что реакция — радикально-цепная и суммарно второго порядка. Параллельно с цепным протекает также нецепное окисление аминокислоты, приводя к тем же продуктам — формальдегиду и углекислому газу. Методом ингибирования илиноксильным стабильным радикалом определены константы элементарных актов иницирования, роста и обрыва цепи. Предложен вероятный механизм реакции.

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

В [1] установлено, что в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  реакция  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  протекает с измеримой скоростью; кинетически активной является группировка  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ .

В данной работе изучена кинетика реакции  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOAg}$  в воде.

Результаты и их обсуждение

Применялись 5-кратно перекристаллизованный из бидистиллята персульфат и аминокислота марки «х. ч.». За скоростью реакции следили по уменьшению концентрации персульфата (йодометрически). Опыты проводились в атмосфере гелия особой чистоты при 30° и начальных концентрациях реагентов (моль/л):  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{глицин}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ . Только в бескислородной среде получались воспроизводимые данные. Кислород значительно замедляет реакцию, стирол и акрилонитрил в системе персульфат+хелат полимеризуются. Эти факты говорят о радикально-цепном характере изучаемой нами реакции, что подтверждается также полным ингибированием реакции стабильным свободным радикалом — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксидом. Стехиометрия реакции — 2Р:І комплекс.

Из рис. 1 видно, что  $W = \frac{dx}{dt} \sim [X][P]$ , где  $X$  — текущая концентрация хелата, а  $P$  — персульфата. С учетом стехиометрии реакции

$$w = \frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}} [X - x] [P - 2x].$$

Несмотря на то, что многие перекись-аминные системы являются источниками свободных радикалов, в литературе мало данных об элементарных актах этих реакций и их константах.

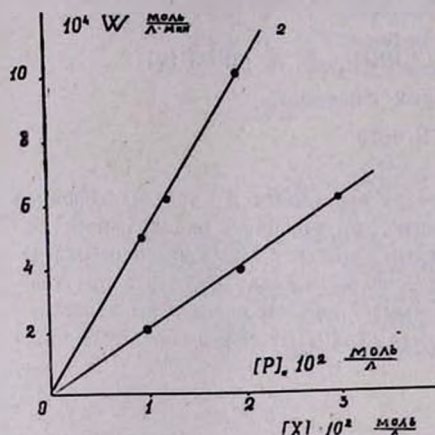


Рис. 1. Зависимость начальных скоростей реакции от начальных концентраций реагентов: 1 — хелата аминокетата серебра; 2 — персульфата калия.

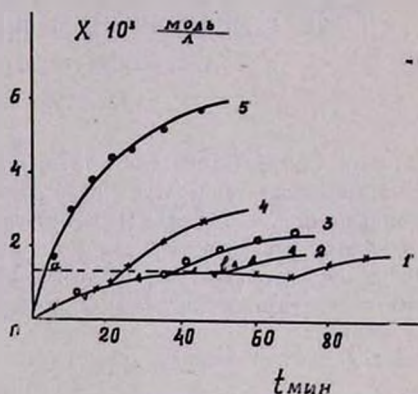


Рис. 2. Кинетические кривые расходования персульфата калия ( $[P]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{глицин}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $t = 30^\circ$ ) в присутствии ингибитора в концентрациях (моль/л): 1 —  $[\text{RNO}\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $[\text{RNO}\cdot]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $[\text{RNO}\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $[\text{RNO}\cdot]_0 = 0,5 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $[\text{RNO}\cdot]_0 = 0$ .

В данном сообщении делается попытка по методу Плюснина и Чиркова [2] определить константы элементарных актов иницирования ( $K_{\text{ин}}$ ), роста ( $K_p$ ) и обрыва ( $K_{\text{обр}}$ ) цепей этой реакции. Скорость иницирования определялась методом ингибирования по формуле

$$w_{\text{ин}} = f \frac{[\ln h]_0}{\tau},$$

где  $f = 1$  для  $\text{RNO}\cdot$ ;  $[\ln h]_0$  — начальная концентрация ингибитора  $[\text{RNO}\cdot]$ ;  $\tau$  — индукционный период\*.

Экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению  $\frac{[\ln h]_0}{\tau} = \text{const}$  (рис. 2 и 3).

\* Время, за которое реакция протекает со скоростью неингибированной реакции.

Из рис. 4 следует, что

$$w_{ин} = K_{ин} [\text{комплекс}]_0 [P]_0,$$

откуда

$$K_{ин} = \frac{w_{ин}}{[\text{комплекс}]_0 [P]_0}. \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости иницирования изучалась в интервале 15—30°. Данные приведены в таблице.

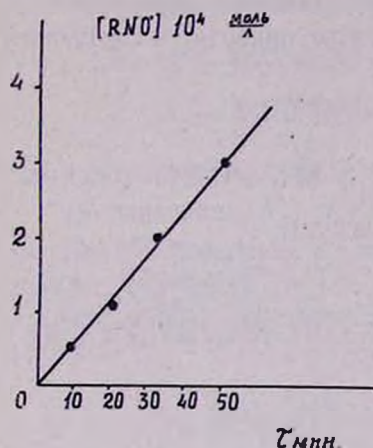


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора.

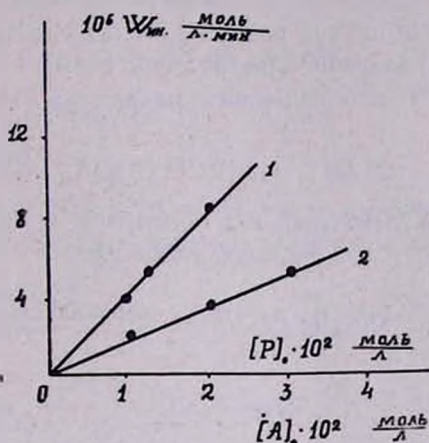


Рис. 4. Зависимость скорости иницирования от начальной концентрации: 1 — персульфата калия; 2 — глицина.

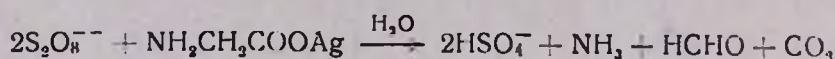
При 30°  $\bar{v} = \frac{w_{реакции}}{w_{ин}} = 150$ , где  $\bar{v}$  — средняя длина цепи (учтена лишь доля цепной реакции).

Из уравнения (2) следует, что цепи иницируются в результате реакции иона  $S_2O_8^{2-}$  с незаряженной молекулой комплекса. В таком случае нельзя было ожидать солевого эффекта. С этой целью нами изучено влияние  $K_2SO_4$  на скорость иницирования упомянутой реакции. И действительно, при увеличении ионной силы ( $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $6 \cdot 10^{-3}$ ,  $12 \cdot 10^{-3}$ ) раствора константа скорости иницирования остается постоянной в полном согласии с теорией [3].

Из рис. 2 видно, что в присутствии  $RNO^{\cdot}$  на кинетических кривых появляются две области с разными скоростями реакции. Скорость реакции изменяется после полного расходования ингибитора. Первая область кривой, где в присутствии  $RNO^{\cdot}$  персульфат расходуется с измеримой скоростью, по нашему мнению, описывает нецепной, а вторая область — цепной ход реакции. Исходя из вышесказанного, интересно было выяснить механизм образования одного из продуктов реакции — формальдегида. Формальдегид количественно определялся полярографически.

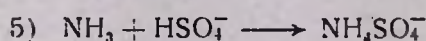
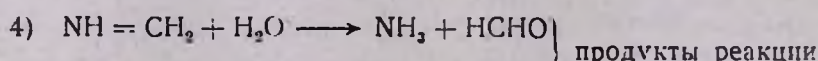
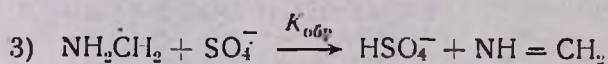
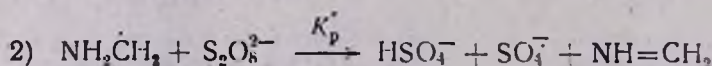
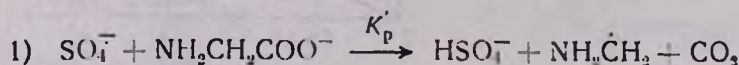
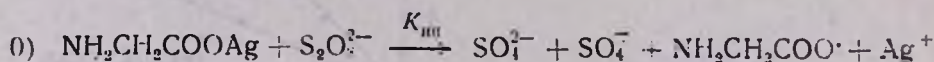
Опыты ставились в присутствии и в отсутствие ингибитора. Как видно из рис. 2, точкам «а» и «в» соответствует одинаковая глубина превращения персульфата. Пробы из реакционного раствора брались на 5-ой минуте реакции при  $[RNO\cdot]_0 = 0$  и на 50-ой минуте при  $[RNO\cdot]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, и определялось количество образовавшегося формальдегида. Оказалось, что количество образовавшегося формальдегида не зависит от механизма окисления глицина, т. к. в точке «в» имеется только нецепной процесс, а в точке «а» представлены оба механизма, причем преобладает цепной. Ниже  $30^\circ$  упомянутая реакция протекает по цепному механизму. Это, по-видимому, обусловлено низким значением энергии активации цепной реакции. Экспериментальные данные приводят к следующей вероятной кинетической схеме:

для нецепного механизма



(Углекислый газ определен хроматографически);

для цепного механизма



продукты реакции

Из приведенной схемы следует, что

$$K_{эф} = \sqrt{K_p' \cdot K_p''} \sqrt{\frac{K_{ин}}{K_{обp}}}$$

При обозначении  $\sqrt{K_p' \cdot K_p''} = K_p$  получаем

$$K_{эф} = K_p \sqrt{\frac{K_{ин}}{K_{обp}}} \quad (2)$$

Для определения  $K_p$  метод Плюснина и Чиркова дает возможность вычислить стационарную концентрацию радикалов ( $[R]_{ст.}$ ). Зная величину последней, можно рассчитать  $K_p'$ :

$$K_p' = \frac{w_p}{[R]_{ст.} [P]_0} \quad (3)$$

Этот метод применен к реакции  $S_2O_8^{2-}$  с гетероциклическими аминоспиртами и аминозфирами [4]. Из приведенной схемы следует, что

$$K_p [SO_4^-]_{ст.} \cdot [A]_0 = K_p [A^\cdot]_{ст.} \cdot [P]_0 \quad \text{и} \quad K_p = \sqrt{K_p^* \cdot K_p}.$$

При помощи наших и литературных данных можно оценить  $K_p^*$  и  $K_p$ . По литературным данным, при флеш-фотолизе персульфата стационарная концентрация радикалов  $SO_4^- \cong 10^{-5}$  моль/л [5], а в случае спонтанного распада —  $[SO_4^-] \cong 10^{-8}$  моль/л [6]. Можно полагать, что в присутствии аминов  $[SO_4^-]_{ст} \cong 10^{-6}$  моль/л. Отсюда,

$$K_p^* \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-2} \cong 10^3 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}, \quad K_p^* \cong 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

$$K_p = \sqrt{10^4 \cdot 10^3} \cong 3 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}.$$

Таким образом,  $K_p^* < K_p < K_p^*$ .

По значениям  $K_{ин}$  и  $K_p$  по (2) рассчитаны  $K_{обр}$ . Опыты ставились при 15—25°, поскольку в указанном интервале реакция протекает по цепному механизму.

Полученные экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице.

| Кинетические параметры                                       | Таблица<br>Т, °К |      |      |
|--------------------------------------------------------------|------------------|------|------|
|                                                              | 288              | 293  | 298  |
| $W_{ин} \cdot 10^3 \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1}$          | 0,15             | 0,22 | 0,3  |
| $K_{ин} \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$     | 4,0              | 5,8  | 8,0  |
| $[R]_{ст} \cdot 10^3 \text{ М}$                              | 0,75             | 0,7  | 0,6  |
| $K_p^* \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$   | 1,0              | 1,6  | 2,7  |
| $K_{обр} \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 5,3              | 8,2  | 11,6 |
| $K_{эф} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$                | 0,27             | 0,42 | 0,7  |

Порядок полученных значений стационарной концентрации свободных аминных радикалов соответствует значениям, приведенным для ряда жидкофазных реакций ( $S_2O_8^{2-} + \text{амины}$ ) [4].

На основании данных таблицы определена температурная зависимость констант ( $\text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ):

$$K_{ин} = 1,5 \cdot 10^9 \exp(-15500/RT)$$

$$K_p^* = 6,3 \cdot 10^{15} \exp(-17000/RT)$$

$$K_{обр} = 5,7 \cdot 10^{11} \exp(-6500/RT)$$

$$K_{эф} = 4 \cdot 10^{15} \exp(-21500/RT)$$

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԳԼԻՑԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏՆԵՐԻ  
ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Է. Հ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պերաուլֆատով արծաթի գլիցինատի օքսիդացման կինետիկան թթվածնազուրկ պայմաններում  $15-40^\circ$  ջերմաստիճանային միջակայքում: Պարզված է, որ այդ ռեակցիան երկրորդ կարգի է և ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով: Բացահայտված է, որ արծաթի ամինոացեթատի շղթայական մեխանիզմով օքսիդացմանը զուգընթաց տեղի ունի նաև ոչ շղթայական պրոցես: Երկու մեխանիզմներն էլ հանգեցնում են միևնույն վերջանյութերի՝ մրջնալոգեհիդրի և ածխաթթու դազի:

Ինհիբիտորային մեթոդով որոշված է տարրական ակտերի՝ հարուղմալ, դարգացման և հատման արագության հաստատունները: Որոշված են վերջիններիս ջերմաստիճանային կախվածությունները:

KINETICS OF GLYCINE OXIDATION BY POTASSIUM  
PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS AND RATE  
CONSTANTS OF THE ELEMENTARY STEPS

J. H. CHSHMARITIAN, N. M. BEYLERIAN and E. H. MKRTCHIAN

The silver glycinate oxidation by potassium persulfate has been studied in oxygen-free medium, in an aqueous solution and in the temperature range of  $15-40^\circ\text{C}$ . It was established that the reaction has mainly a radical-chain character.

The non-radical path of the reaction is expressed fewly. The result of both mechanisms is the same: formation of formaldehyde and carbon dioxide.

The rate constants of elementary reactions of chain initiation, propagation and termination were determined using iminoxyl stable free radicals as scavenger.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 55, 103 (1972).
2. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теор. и эксп. химия, 2, № 6, 777 (1966), А. Н. Плюснин, Авт. канд. дисс. М., 1967.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс хим. кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 126.
4. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 53, 32 (1971).
5. E. Heckel, A. Helgelein, G. Beck Berichte der Bunsen Gesel. phys. chem., 70, № 2, 149 (1966).
6. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 71, 4077 (1949).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.066

К ОСОБЕННОСТЯМ ЭКСТРАКЦИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНА  
 ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

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

Поступило 4 II 1974

Исследована экстракция перрената метилового зеленого (МЗ) в зависимости от концентрации МЗ и кислотности среды, а также от природы органического растворителя. Показано, что максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов находится в зависимости от pH и от концентрации реагента красителя. При повышении концентрации МЗ «насыщение» наблюдается в более кислой среде и наоборот.

Методами сдвига равновесия и изомольных серий установлено, что соотношение компонентов ( $n = \text{МЗ}:\text{ReO}_4^-$ ) заметно отклоняется от 1:1 и число  $n$  равно примерно 1,5.

Высказано мнение, что при извлечении перрената МЗ бензолом одновременно с ним соэкстрагируется и простая соль реагента, возможно, путем образования смешанного ионного ассоциата с межмолекулярной водородной связью.

Применение более полярного растворителя — бутилацетата, приводило к снижению как соотношения компонентов (1:1), так и величины оптической плотности соответствующих экстрактов примерно в 1,5 раза. Последнее обстоятельство, по-видимому, служит дополнительным аргументом, говорящим в пользу вышеописанного явления соэкстракции.

Рис. 5, библи. ссылок 7.

Основные органические красители, обладающие интенсивной окраской, нашли широкое применение для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств многих элементов в виде трехкомпонентных соединений типа ионных ассоциатов.

При определении стехиометрического отношения компонентов в этих извлекаемых в органическую фазу соединениях применяются различные спектрофотометрические методы, приводящие в преобладающем большинстве случаев к значениям  $n = 1$ .

Однако при изучении экстракции броммеркуриата основного красителя—метилового зеленого (МЗ) из солянокислой, бромистоводородной и сернокислой сред было установлено, что при определенной кислотности водной фазы анионный комплекс ртути (II) реагирует с катионом МЗ в отношении 1:2 [1—2]. Аналогичное явление наблюдалось при извлечении ртути из водной фазы сернокислой среды в присутствии анионных лигандов: хлорида, бромида и роданида, когда процесс экстракции изучался как функция от pH, концентрации аниона-лиганда и реагента-красителя [3—5].

Детальным исследованием системы  $\text{Hg}^{2+} - \text{Br}^- - \text{МЗ}$ —органический растворитель с использованием радиоактивного изотопа  $^{203}\text{Hg}$  было показано, что возрастание оптической плотности экстракта (т. е. повышение соотношения  $\text{МЗ}:\text{HgBr}_2^-$ ) при повышении концентрации бромидов или МЗ обусловлено соэкстракцией простой соли красителя.

Для подтверждения возможности явления соэкстракции на других примерах нами была избрана система перренат-ион—МЗ—органический растворитель. Эта система представляла интерес, поскольку при образовании ионного ассоциата однозарядный анион  $\text{ReO}_4^-$  должен был обеспечить образование нейтральной молекулы ионного ассоциата при отношении компонентов, равном 1:1. Кроме того, в этом случае исключалась необходимость в добавлении аниона-лиганда, что позволяло исследовать процесс экстракции в зависимости только лишь от двух факторов: кислотности и концентрации реагента-красителя.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения экстракции перренат-иона основным красителем—метилловым зеленым (МЗ).

### Экспериментальная часть

Запасной раствор перрената натрия готовился растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Его титр устанавливался гравиметрически, хлоридом тетрафениларсония.

Раствор МЗ готовился растворением навески препарата марки Reanal (Colour Index № 42590) в рассчитанном объеме дистиллированной воды. В связи с некоторой неустойчивостью во времени использовались только свежеприготовленные растворы. Кислотность водной фазы регулировалась серной кислотой. Оптическая плотность экстрактов измерялась на спектрофотометре СФ-4А, а рН водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01.

В качестве наиболее подходящего органического растворителя, извлекающего рений 1-кратной экстракцией практически полностью и не экстрагирующего простую соль МЗ, был избран бензол. Экстракционное равновесие устанавливалось за 1 мин. Оптическая плотность бензольных экстрактов остается постоянной длительное время.

*Влияние кислотности водной фазы и концентрации реагента-красителя на оптическую плотность экстрактов перрената МЗ.* При изучении влияния рН на светопоглощение экстрактов были использованы растворы МЗ двух различных концентраций. Результаты исследования представлены на рис. 1. Из приведенных данных следует, что оптическая плотность бензольных экстрактов, представленная на рис. 1 в виде обычных «кривых насыщения» в зависимости от рН развивается неодинаково. При  $8 \cdot 10^{-3}$  М концентрации МЗ постоянное значение оптической плотности ( $\sim 0,60$ ) достигается при рН 1 и далее до рН 2,0 не изменяется. Снижение концентрации красителя в 10 раз сдвигает начало области насыщения до рН 2,0. Таким образом, максимальное и постоянное значение оптической плотности бензольных экстрактов находится в зависимости как от рН, так и от концентрации реагента-красителя. При повышении концентрации МЗ «насыщение» наступает в более кислой среде, т. е. при рН 1,0. При более низкой концентрации красителя в водной

фазе насыщение наступает в области pH 2. Однако поведение соответствующих «холостых» различно. В первом случае (кр. 1', рис. 1) оптическая плотность «холостого», начиная с pH 1,25, последовательно возрастает, в то время как при экстракции из разбавленных по красителю растворов она практически равна нулю (кр. 2', рис. 1).

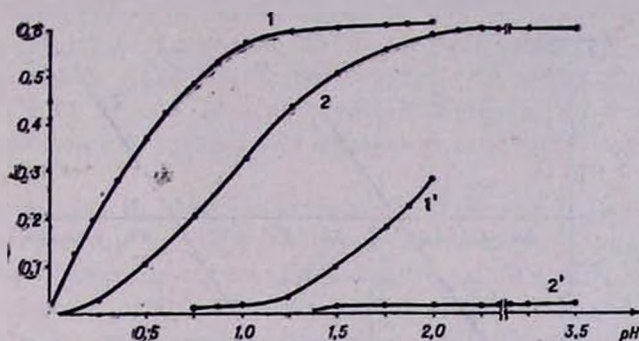


Рис. 1. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов от pH при различных исходных концентрациях МЗ: 1, 2 — экстракты исследуемого соединения; 1', 2' — «холостые» экстракты.  $[\text{ReO}_4^-] = 5,375 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л;  $V_{\text{в}} = V_{\text{о}} = 10$  мл,  $b = 1$  см  $[\text{МЗ}]$ , М: 1, 1' —  $8 \cdot 10^{-3}$ ; 2, 2' —  $8 \cdot 10^{-4}$ .

Одновременно была проверена возможность извлечения перренат-иона в органическую фазу бензолом в отсутствие основного красителя МЗ при оптимальной кислотности (pH 1). Соответствующим экспериментом было установлено, что перренат-ион в отсутствие МЗ бензолом не экстрагируется.

Методом повторной экстракции было показано, что 1-кратной экстракцией перренат-ион практически полностью переходит в органическую фазу. Методом реэкстракции была определена величина фактора извлечения перрената бензолом в виде трехкомпонентного его соединения [6]. Она оказалась равной 0,98.

Далее методом сдвига равновесия определяли соотношение компонентов в экстрагируемом соединении при значениях pH 1,0 и 2,20 (рис. 2).

Полученные результаты говорят об отклонении соотношения компонентов (МЗ:  $\text{ReO}_4^-$ ) от 1:1,  $n=1,5$ . Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что это соотношение компонентов наблюдается как при pH 1,0 и наличии в водной фазе более высокой концентрации красителя, так и при pH 2,20, когда оптимальная концентрация красителя на порядок ниже.

Для подтверждения объективности полученных результатов был применен и метод изомольных серий (рис. 3, кр. 1).

Из приведенной на рис. 3 кр. 1 зависимости выхода комплекса от состава водной фазы следует, что экстремальной точке соответствует соотношение компонентов МЗ:  $\text{ReO}_4^- = 1,5:1$ .

Таким образом, данные, полученные двумя различными спектрофотометрическими методами свидетельствуют о том, что соотношение компонентов в перренате МЗ при его извлечении бензолом заметно отклоняется от 1:1. По-видимому, при извлечении перрената МЗ бензолом одновременно с ним соэкстрагируется и простая соль реагента.

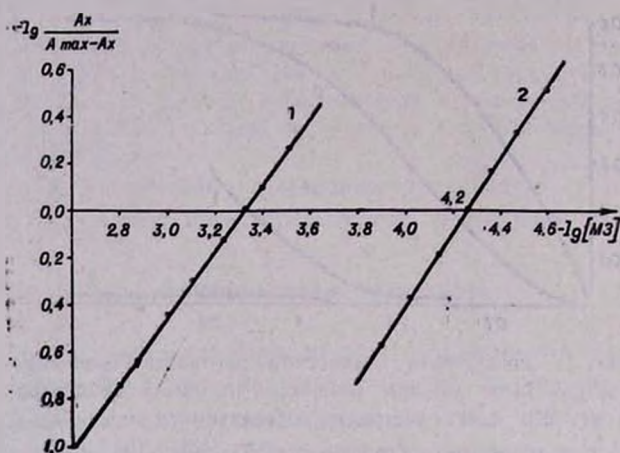


Рис. 2. Определение мольного отношения ( $n$ ) компонентов в экстрагируемом соединении. 1 — pH 1,0; 2 — pH 2,20;  $n = \lg \alpha = \text{МЗ} : \text{ReO}_4^- = 1,5$ .

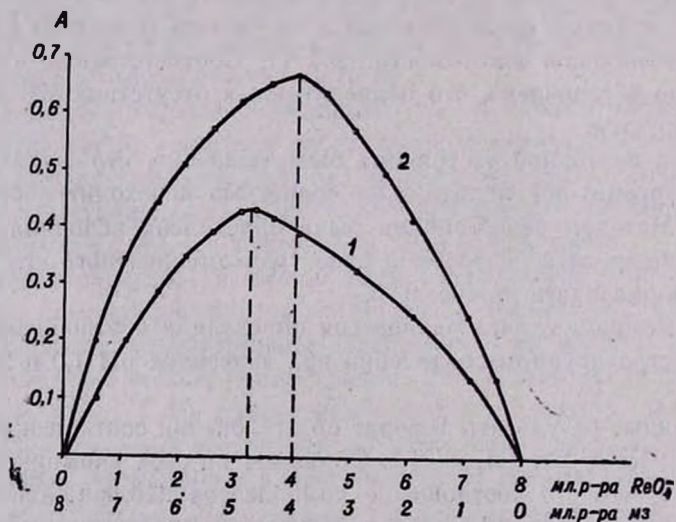


Рис. 3. Изомольные серии системы МЗ— $\text{ReO}_4^-$  с использованием в качестве экстрагента бензола (1) и бутилацетата (2). pH 1,0;  $V_{\text{в}} = V_0 = 10$  мл;  $b = 0,5$  см. 1 —  $\Sigma [\text{ReO}_4^-] + [\text{МЗ}] = 0,86 \cdot 10^{-4}$  М; 2 —  $\Sigma [\text{ReO}_4^-] + [\text{МЗ}] = 1,72 \cdot 10^{-4}$  М.

Влияние природы органического растворителя на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате. Следовало ожидать, что явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении образ-

вавшегося ионного ассоциата будет в определенной мере зависеть и от природы применяемого для экстракции органического растворителя. В вышеописанных опытах в качестве такового был использован бензол, т. е. неполярный растворитель. Поэтому представлялось интересным проверить влияние более полярных органических растворителей на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате, т. е. на явление соэкстракции. В качестве подобных растворителей были испробованы нитробензол (ДП=34,75), этилацетат (ДП=6,0) и бутилацетат (ДП=4,87) [7]. От первых двух пришлось отказаться, т. к. они одновременно с извлечением перрената МЗ извлекали и простую соль реагента-красителя.

Предварительно было установлено, что перренат в отсутствие красителя бутилацетатом не экстрагируется. Была снята кривая светопоглощения бутилацетатных экстрактов перрената МЗ как функция от концентрации реагента-красителя при pH 1 и методом реэкстракции [6] был определен фактор извлечения перрената МЗ бутилацетатом (0,75).

Полученные результаты представлены на рис. 4 (кр. 1) и одновременно сопоставлены с кривыми, полученными для бензольных экстрактов (кр. 2 и кр. 3).

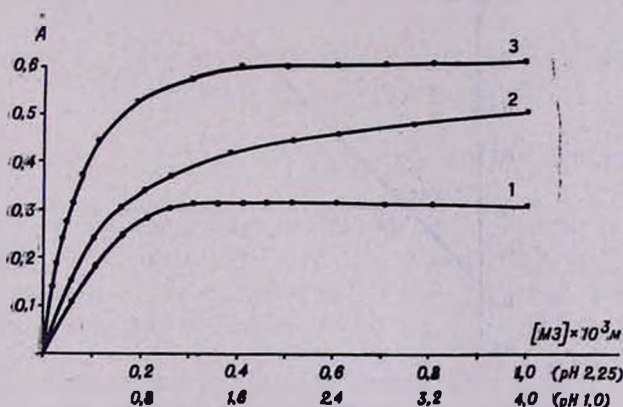


Рис. 4. Зависимость оптической плотности бутилацетатных (1) и бензольных (2, 3) экстрактов от концентрации МЗ.

$[ReO_4^-] = 5,375 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л;  $V_B = V_0 = 10$  мл,  $b = 1$  см,  
1, 2 — pH 1,0; 3 — pH 2,25.

Из рис. 4 следует, что область насыщения для бутилацетатных экстрактов (кр. 1) наблюдается, начиная с  $1,2 \cdot 10^{-3}$  М концентрации МЗ в водной фазе ( $A=0,3$ ), в то время как при той же кислотности и заметно более высокой концентрации МЗ ( $4 \cdot 10^{-3}$  М) оптическая плотность бензольных экстрактов все еще не приобретает постоянного значения, хотя и по своей абсолютной величине превосходит оптическую плотность бутилацетатных экстрактов (кр. 2).

С повышением pH водной фазы до 2,25 область насыщения на кривых бензольных экстрактов проявляется, начиная с  $2,4 \cdot 10^{-3}$  М концен-

трации МЗ, а соответствующая оптическая плотность достигает величины 0,6 (рис. 4, кр. 3). Методом повторной экстракции было установлено, что при практически полном извлечении перрената МЗ бутилацетатом (рН 1) оптическая плотность соответствующего экстракта возрастает до значения 0,40. При сравнении этой величины с максимальной оптической плотностью бензольных экстрактов, полученных при той же кислотности и оптимальной концентрации реагента-красителя ( $A=0,60$ ), можно прийти к выводу, что в бутилацетатный экстракт переходит заметно меньше реагента МЗ, ибо оптическая плотность определяется количеством перешедшего в экстракт катиона красителя.

Таким образом, сравнительно низкое значение оптической плотности бутилацетатного экстракта перрената МЗ следует объяснить отсутствием явления соэкстракции, чему способствовала природа растворителя. Это подтверждается и определением соотношения компонентов в полном ассоциате, извлеченном бутилацетатом ( $MZ:ReO_4^- = 1:1$ ). Последнее было установлено методами сдвига равновесия (рис. 5) и изомольных серий (рис. 3, кр. 2).

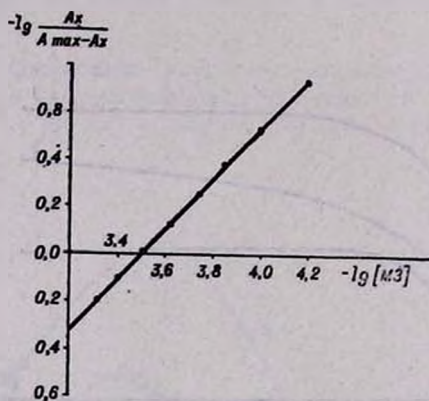


Рис. 5. Определение мольного отношения компонентов в экстрагируемом бутилацетатом соединении. рН 1,0;  $n = \lg z = MZ:ReO_4^- = 1,0$ .

Возможность извлечения ионного ассоциата с отношением компонентов, равным 1,5:1, можно, по-видимому, объяснить переходом в органическую фазу смешанного ионного ассоциата (перрената МЗ и простой соли МЗ) с межмолекулярной водородной связью.

ՄԵԹՈԴԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ  
ԷՔՍՏՐԱԿՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթիլային կանաչի (ՄԿ) պերոքսոանտի արտահանումը կախված ՄԿ-ի կոնցենտրացիայից և միջավայրի թթվությունից, ինչպես նաև

որպանական լուծիչի բնույթից, Յույց է արված, որ բենզոլային էքստրակտնե-  
րի օպտիկական խտության արժեքի մաքսիմալ և հաստատուն մեծությունը  
կախված է ինչպես  $pH$ -ից, այնպես էլ ռեագենի հանդիսացող ներկանյութի  
կոնցենտրացիայից: ՄԿ-ի կոնցենտրացիան մեծացնելիս «հագեցումը» նը-  
կատվում է աճելի թթվային միջավայրում և հակառակը:

Հավասարակշռության սեղաշարժի և իզոմոլյար սերիաների եղանակներով  
հաստատված է, որ կոմպոնենտների հարաբերությունը ( $n = M^+ : ReO_4^-$ ) նկա-  
տելիորեն շեղվում է 1:1-ից և Ու-ը ստացվում է հավասար մոտավորապես  
1,5:

Կարծիք է հայտնված, որ բենզոլով ՄԿ-ի պերոնատի էքստրակտման  
ժամանակ, վերջինիս հետ միաժամանակ հարակից արտահանվում է նաև  
սևադենտի հասարակ աղը, հնարավոր է, միջմոլեկուլային ջրածնական կա-  
պով խառն իոնական ասոցիատի առաջացման ճանապարհով:

Ավելի ակտիվ լուծիչ՝ բուտիլացետատի, կիրառումը հանգեցնում է ինչ-  
պես կոմպոնենտների հարաբերության (1:1), այնպես էլ համապատասխան  
էքստրակտների օպտիկական խտության մեծության իջեցման մոտավորապես  
մեկուկես անգամ: Վերջին հանդամանքը, ըստ երևույթին, հանդիսանում է մի  
լրացուցիչ փաստարկ, որը խոսում է վերևում նկարագրված հարակից արտա-  
հանման մեխանիզմի օգտին:

## ON THE PECULIARITIES OF EXTRACTION OF PERRHENATE-ION BASIC DYE OF METHYL GREEN

V. M. TARAYAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISSIAN

It has been shown, that in extraction of perrhenate of methyl green  
with benzene, it is coextracted and the simple salt of the dye, conse-  
quently the relation of the components in the extracted associate is equal  
to 1 : 1,5. The exchange of benzene with the more polar solvent of butyl  
acetate presses the coextraction of the dye.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН АрмССР, 51, № 4, 219 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
3. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, № 11, 122, 65 (1973).
6. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34.
7. Справочник химика, т. 1, М.-Л., 1962, стр. 950.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ, ОСАЖДЕННОГО НА АСБЕСТЕ ИЛИ ПЕМЗЕ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА СОЖЖЕНИЯ И ПОГЛОТИТЕЛЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. АБРАМЯН, Р. А. МЕГРОЯН, А. А. КОЧАРЯН и А. С. ТЕВОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1973

Разработан новый вариант микроопределения углерода и водорода, а также совместного микроопределения углерода, водорода и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях, содержащих C, H, O, N, Cl, Br, I, F, S, P и Se с использованием в качестве катализатора сжигания и поглотителя продукта термического разложения перманганата калия (ПТРПК), осажденного на асбесте или пемзе.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что ПТРПК, осажденный на асбесте, является не только катализатором сжигания но и хорошим поглотителем гетероэлементов и их соединений, мешающих определению углерода и водорода. Слабым местом данного метода являлась необходимость создания для полного сжигания специальной окислительной зоны перед слоем катализатора при помощи электропечи длиной в 100 мм, нагреваемой до 850—900°.

Дальнейшие наши исследования показали, что введение в трубку для сжигания осажденного на асбесте или пемзе [2] слоя ПТРПК длиной в 150—200 мм, нагреваемого до 400—450°, полностью обеспечивает количественное окисление органических соединений. Таким образом устраняется необходимость создания специальной окислительной зоны. В настоящей работе проведено микроопределение углерода и водорода, а также совместное микроопределение углерода, водорода и галогенов в органических соединениях с использованием по этому видоизмененному методу осажденного на асбесте или пемзе ПТРПК без создания окислительной зоны. Поглотитель на пемзе выгодно отличается от поглотителя на асбесте простотой и легкостью приготовления. Использование же пемзы вместо кварца облегчает извлечение катализатора из фарфоровой чашки после прокаливании в муфельной печи.

Таблица 1

| Вещество                                                                       | Навеска,<br>мг | С, %           |              |                              | Н, %           |              |                              |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|------------------------------|
|                                                                                |                | вычис-<br>лено | найде-<br>но | погреш-<br>ность<br>(абс. %) | вычис-<br>лено | найде-<br>но | погреш-<br>ность<br>(абс. %) |
| Антрацен                                                                       | 3,360          | 94,26          | 94,47        | +0,21                        | 5,74           | 5,60         | -0,14                        |
|                                                                                | 3,340          |                | 94,53        | -0,27                        |                | 6,02         | +0,28                        |
|                                                                                | 3,760          |                | 93,97        | -0,29                        |                | 5,57         | -0,17                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$                                                           | 3,582          | 42,12          | 42,36        | +0,24                        | 6,48           | 6,50         | -0,02                        |
|                                                                                | 3,642          |                | 42,35        | +0,23                        |                | 6,28         | -0,20                        |
|                                                                                | 3,882          |                | 42,40        | +0,28                        |                | 6,30         | -0,18                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $ClCH_2COOH$                                                                   | 5,290          | 25,39          | 25,65        | +0,26                        | 3,17           | 3,05         | -0,12                        |
|                                                                                | 4,160          |                | 25,29        | -0,10                        |                | 3,44         | +0,27                        |
|                                                                                | 4,510          |                | 25,45        | +0,06                        |                | 3,47         | +0,30                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $BrC_6H_5COOH$                                                                 | 3,818          | 41,79          | 41,88        | +0,09                        | 2,48           | 2,60         | +0,12                        |
|                                                                                | 5,033          |                | 41,80        | +0,01                        |                | 2,75         | +0,27                        |
|                                                                                | 5,520          |                | 41,55        | -0,24                        |                | 2,35         | -0,13                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $C_6H_6Br_4$                                                                   | 4,268          | 12,90          | 13,06        | +0,16                        | 1,08           | 0,99         | -0,09                        |
|                                                                                | 5,935          |                | 12,64        | -0,26                        |                | 0,97         | -0,11                        |
|                                                                                | 5,065          |                | 12,60        | -0,30                        |                | 1,34         | +0,26                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| Тетфлон                                                                        | 5,035          | 24,00          | 24,22        | +0,22                        | 0,00           | 0,27         | +0,27                        |
|                                                                                | 4,120          |                | 24,18        | +0,18                        |                | 0,19         | +0,19                        |
|                                                                                | 5,900          |                | 23,80        | -0,20                        |                | 0,00         | 0,00                         |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $H_2NC_6H_4SO_3H$                                                              | 5,520          | 41,57          | 41,55        | -0,02                        | 4,04           | 4,14         | +0,10                        |
|                                                                                | 5,400          |                | 41,38        | -0,19                        |                | 4,34         | +0,30                        |
|                                                                                | 3,318          |                | 41,85        | +0,28                        |                | 4,27         | +0,23                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $CS(NH_2)_2$                                                                   | 3,670          | 15,79          | 15,63        | -0,16                        | 5,26           | 5,28         | +0,02                        |
|                                                                                | 4,118          |                | 15,80        | +0,01                        |                | 5,35         | +0,09                        |
|                                                                                | 5,060          |                | 16,00        | +0,21                        |                | 5,40         | +0,14                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $\begin{array}{c} C_2H_5 \\   \\ (CH_3)_2N-CH=CH-CF_3 \\   \\ I^- \end{array}$ | 4,710          | 28,47          | 28,45        | -0,02                        | 4,41           | 4,46         | +0,05                        |
|                                                                                | 4,080          |                | 28,23        | -0,24                        |                | 4,30         | -0,11                        |
|                                                                                | 3,500          |                | 28,70        | +0,23                        |                | 4,59         | +0,18                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |
| $(C_2H_5)_4N^+I^-$                                                             | 5,214          | 37,35          | 37,47        | +0,12                        | 7,78           | 8,01         | +0,23                        |
|                                                                                | 4,345          |                | 37,59        | +0,24                        |                | 8,01         | +0,23                        |
|                                                                                | 4,642          |                | 37,60        | +0,25                        |                | 7,87         | +0,09                        |
|                                                                                |                |                |              |                              |                |              |                              |

### Экспериментальная часть

*Приготовление катализатора-поглотителя.* ПТРПК, осажденный на асбесте, готовился по [1]. Для получения ПТРПК, осажденного на пемзе, в фарфоровой чашке готовилась смесь предварительно размельченных до 0,5—1,0 мм зернышек пемзы с перманганатом калия в соотношении 3:1, при перемешивании добавлялось небольшое количество дистиллированной воды, затем чашка оставлялась в сушильном шкафу 3—4 часа при 200—250°, после чего прокаливалась в муфельной печи 15—20 час. при 960—1050°.

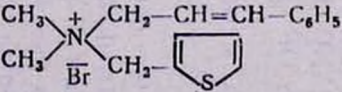
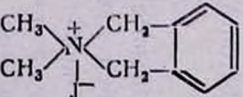
Таблица 2

| Вещество                                                                        | Навеска, мг    | С, %      |                |                      | Н, %      |              |                      |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------|----------------|----------------------|-----------|--------------|----------------------|
|                                                                                 |                | вычислено | найденно       | погрешность (абс. %) | вычислено | найденно     | погрешность (абс. %) |
| $\text{ClCH}_2\text{COOH}$                                                      | 4,130<br>5,400 | 25,39     | 25,57<br>25,27 | +0,18<br>-0,12       | 3,17      | 3,27<br>3,14 | +0,10<br>-0,03       |
| $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2$                                  | 4,750<br>3,400 | 47,13     | 47,11<br>47,03 | -0,02<br>-0,10       | 2,41      | 2,58<br>2,59 | +0,17<br>+0,18       |
| $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$                         | 3,890<br>3,880 | 55,99     | 55,99<br>55,94 | 0,00<br>-0,05        | 5,44      | 5,29<br>5,27 | -0,15<br>-0,17       |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$                                               | 4,272<br>4,160 | 12,90     | 13,27<br>13,12 | +0,37<br>+0,22       | 1,08      | 1,13<br>1,34 | +0,05<br>+0,26       |
| $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$                                             | 3,950<br>4,020 | 41,79     | 41,87<br>41,93 | +0,08<br>-0,14       | 2,48      | 2,77<br>2,76 | +0,29<br>+0,28       |
| $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$                                                      | 4,880<br>4,760 | 15,90     | 15,61<br>15,82 | -0,29<br>+0,02       | 5,33      | 5,20<br>5,05 | -0,13<br>-0,28       |
| $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$                            | 4,330<br>4,920 | 41,57     | 41,73<br>41,66 | +0,16<br>-0,11       | 4,04      | 4,15<br>4,13 | +0,11<br>-0,09       |
| $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{SeCl}_2$ | 5,800<br>4,225 | 34,71     | 34,99<br>34,83 | +0,28<br>-0,12       | 3,30      | 3,06<br>3,19 | -0,24<br>-0,11       |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$                                              | 4,850<br>4,672 | 82,44     | 82,50<br>82,52 | +0,06<br>+0,08       | 5,72      | 5,41<br>5,48 | -0,31<br>-0,24       |
| Тетлон                                                                          | 6,225<br>3,790 | 24,00     | 24,18<br>23,94 | +0,18<br>-0,06       | —         | —            | —                    |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$                                  | 4,480<br>4,560 | 37,35     | 37,15<br>37,25 | -0,20<br>-0,10       | 7,77      | 8,00<br>7,90 | +0,23<br>+0,13       |
| Антрацен                                                                        | 3,670<br>4,400 | 94,24     | 94,21<br>94,39 | -0,03<br>+0,15       | 5,76      | 5,48<br>5,60 | -0,28<br>-0,16       |
| Сахароза                                                                        | 5,670<br>5,330 | 42,12     | 42,21<br>42,33 | +0,09<br>+0,21       | 6,68      | 6,57<br>6,79 | -0,11<br>+0,11       |

#### Выполнение анализов.

а) Микроопределение углерода и водорода. Определение углерода и водорода проводилось на стандартной установке. Носовая часть трубки для сжигания закрывалась пятимиллиметровым слоем асбеста, насыпался слой поглотителя длиной в 15 см, завершаемый асбестовым тампоном. До выполнения анализов слой катализатора-поглотителя нагревался 20 мин. при 800—900° в быстром токе кислорода (35—50 мл/мин). Во время анализов слой нагревался электропечью типа МА-2/14 до 450—500°, а в случае водосодержащих соединений до 400—450°. Кварцевая пробирка с навеской вещества (3—6 мг) вводилась в трубку. Сжигание производилось электропечью типа МА-Г/6р при 800—900° в токе кислорода со скоростью 12—15 мл/мин. Продолжительность анализов 35—40 мин. Ошибка определений углерода и водорода  $\pm 0,30\%$  абс.

Таблица 3

| Вещество                                                                                                                                                                   | Навеска,<br>мг | С, %           |                |                              | Н, %           |              |                              | Галоген, %     |                |                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|--------------|------------------------------|----------------|----------------|------------------------------|
|                                                                                                                                                                            |                | вычис-<br>лено | найдено        | погреш-<br>ность<br>(абс. %) | вычис-<br>лено | найдено      | погреш-<br>ность<br>(абс. %) | вычис-<br>лено | найдено        | погреш-<br>ность<br>(абс. %) |
| $\text{ClCH}_2\text{COOH}$                                                                                                                                                 | 5,720<br>4,330 | 25,39          | 25,63<br>25,45 | +0,24<br>+0,06               | 3,17           | 3,30<br>2,99 | +0,13<br>-0,18               | 37,56          | 37,43<br>37,61 | -0,13<br>+0,05               |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$                                                                                                                                            | 5,090<br>5,940 | 12,90          | 13,20<br>13,09 | +0,30<br>-0,19               | 1,08           | 1,28<br>0,99 | +0,20<br>-0,09               | 86,02          | 85,79<br>86,11 | -0,23<br>+0,09               |
| $\text{CH}_3\text{N}^+\text{Br}^-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$<br> | 5,240<br>5,120 | 56,80          | 56,50<br>56,66 | -0,30<br>-0,14               | 5,91           | 5,83<br>5,68 | -0,08<br>-0,23               | 23,66          | 23,51<br>23,77 | -0,15<br>+0,11               |
| $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$                                                                                                                                        | 2,720<br>3,462 | 41,79          | 41,94<br>41,78 | +0,15<br>-0,01               | 2,48           | 2,70<br>2,47 | +0,22<br>-0,01               | 39,80          | 39,73<br>40,01 | -0,07<br>+0,21               |
| $\text{CH}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$<br>                                | 4,020<br>4,127 | 45,63          | 45,90<br>45,76 | +0,27<br>+0,13               | 5,57           | 5,75<br>5,69 | +0,18<br>+0,12               | 43,93          | 43,71<br>43,64 | -0,22<br>-0,29               |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$                                                                                                                             | 3,030<br>4,192 | 37,35          | 37,21<br>37,51 | -0,14<br>+0,16               | 7,77           | 7,74<br>7,99 | -0,03<br>+0,22               | 49,41          | 49,12<br>49,25 | -0,29<br>-0,16               |

Результаты анализов ряда веществ с использованием ПТРПК, осажденного на асбесте, приведены в табл. 1, а на лемзе — в табл. 2.

б) Совместное микроопределение углерода, водорода и галогенов. При совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов использовалась обычная трубка для сжигания с гильзой [3]. Донышко гильзы закрывалось асбестовым тампоном и вся суженая часть ее засыпалась поглотителем. Сжигание вещества проводилось по [4]. Углерод и водород определялись весовым способом, а галогены — объемным [4]. Ошибка определений углерода, водорода и галогенов  $\pm 0,30\%$  абс. Результаты анализов приведены в табл. 3.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷԼԵՄԵՆՏԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈԱՆԱԼԻԶՈՒՄ  
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ,  
ՆՍՏԵՑՐԱՇ ՊԵՄՋԱՅԻ ՎՐԱ, ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ  
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ԿԼԱՆԻԶ

Ա. Ա. ԱԲՐԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ, Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ԹԵՎՈՍՅԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում ածխածնի և ջրածնի, ինչպես նաև ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների (Cl, Br, I) որոշման միկրո-հղանակի նոր տարբերակ: Որպես այրման կատալիզատոր և որպես ածխածնի ու ջրածնի որոշմանը խանգարող հետերոէլեմենտների և նրանց միացությունների կլանիչ օգտագործվել է կալիումի պերմանգանատի ջերմաքին քայքայման պրոդուկտը՝ նստեցրած ասբեստի կամ պեմզայի վրա: Պեմզան՝ որպես կրողի օգտագործումը կվարդի հետ համեմատած ունի այն առավելությունը, որ հեշտացնում է կատալիզատորի պատրաստման տեխնիկան, փոքրացնում է կատալիզատորի արժեքը և մեծացնում է ծառայման ժամանակամիջոցը:

Ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտությունը  $\pm 0,30\%$  է:

# THE USE OF THE THERMAL DESTRUCTION PRODUCT OF POTASSIUM PERMANGANATE PRECIPITATED ON PUMICES STONE AS A CATALYST AND ABSORBER IN THE ELEMENTAL MICROANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAMIAN, H. A. MEGHROYAN, A. A. KOCHARIAN  
and A. S. TEVOSSIAN

A new modification for the determination of carbon and hydrogen, as well as of carbon, hydrogen and halogens (Cl, Br, J) has been proposed. The thermal destruction product of potassium permanganate precipitated on pumice has been used as the combustion catalyst and absorber for halogens and halogen containing compounds, for nitrogen and sulfur oxides.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. А. Мегррян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 13, 695 (1958).
3. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 12, 526 (1957).
4. А. А. Абрамян, Р. А. Мегррян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 677.494.7

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ *бис*-МАЛЕИМИДЫ  
ДЛЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНОМ\*

Д. О. ГУММЕЛЬ, Г. ШТЕНЦЕНБЕРГЕР, К. У. ГАЙНЕН и Г. РОЗЕН

Институт физической химии, Кёльн (ФРГ).  
Кёльнский университет

Поступило 19 III 1974

При повышенных температурах *бис*-малеимиды полимеризуются в отсутствие инициатора, образуя сшитые полисукцинимиды. Тройная ароматическая смесь *бис*-малеимидов может быть использована в качестве пропитывающей смолы при изготовлении высокотермостойких, армированных волокном конструкционных материалов с отличными механическими свойствами. При малом содержании ингибитора и температур переработки 125° смесь сохраняется долгое время без полимеризации.

Термическая деструкция полисукцинимидов изучена масс-спектрометрией, дифференциальным термическим анализом и термогравиметрией.

Рис. 1, табл. 6, библиограф. ссылок 7.

## Полимеры, эксплуатируемые в необычных условиях

Космонавтика ставит в очень трудные рабочие условия не только человека, но и космическую технику.

Неорганические и органические материалы, используемые для изготовления солнечных элементов, терморегулирующих покрытий, теплозащитных экранов и т. д., должны противостоять как высоким и низким температурам, так и быстрым переходам между ними. Они должны сохранить свои эксплуатационные свойства и после воздействия высоких радиационных доз, т. е. электромагнитной радиации, особенно коротковолнового ультрафиолета, и быстрых частиц (протонов).

Одной из наиболее интересных задач является создание высокополимеров для изготовления пленок, покрытий, адгезивов, литых и пропитанных смол, а также волокон, способных работать в этих необычных условиях [1].

Для достижения стойкости к высокой температуре и радиации необходимы следующие условия:

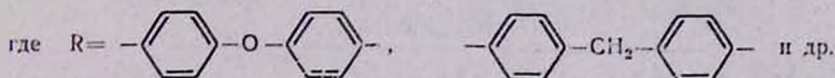
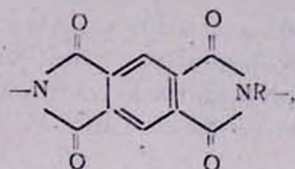
\* Доложено на общем собрании ОХН АН Арм. ССР 23.IV.74.

1. Энергия, поглощенная материалом, должна рассеиваться быстро по всей системе, т. е. по полимерной цепи.

2. Пиролиз и радиолит должны приводить преимущественно к малым фрагментам, подобным  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NH_3$  и др., с тем, чтобы конечным макромолекулярным продуктом был графит с хорошими механическими свойствами.

3. В присутствии кислорода требуется отсутствие легко окисляющихся групп.

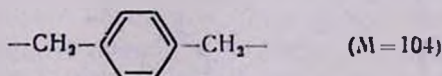
Первое условие вполне удовлетворяется рядом линейных полиароматических макромолекул, причем самыми удачными являются полиимиды типа [2].



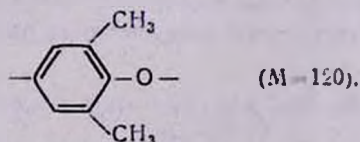
В настоящее время целый ряд полимеров с интересными свойствами не удовлетворяет второму условию. Следует учесть, что деструкционное поведение, статистический обрыв цепи и деполимеризация, улетучивание большей части полимера в виде мономерных и олигомерных фрагментов свойственны многим виниловым полимерам.

Этих недостатков не лишены также поли-*n*-ксилилен (парилен N) и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид (PPO). Нами была исследована термическая деструкция этих полимеров непосредственно в масс-спектрографе, снабженном пиролизической установкой и ионизационным полем (Varian MAT CM4).

Масс-спектр пиро-ионного поля (МСПИП) парилена N



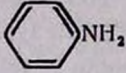
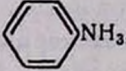
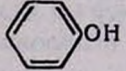
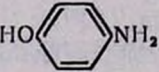
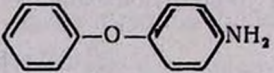
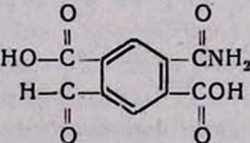
показывает, что первичными фрагментами пиролиза являются, главным образом, мономерные и олигомерные фрагменты с массами вплоть до  $4M + 16$ . (Очень часто фрагменты протонируются на поверхности высокозаряженного ионизационного анода). Подобное поведение свойственно и PPO



где наибольшая масса  $3M + 15$ .

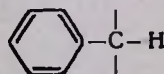
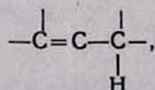
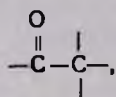
Ароматические полиамиды, по крайней мере, частично удовлетворяют второму условию. В зависимости от структуры они теряют от 90 («Каптон», см. далее) до 30% веса в течение термогравиметрирования. При этом РРО и парилен N, разрушаясь, практически улетучиваются на 100%. МСПИП каптоновых пленок показывает, что самый большой пик массы появляется при  $m/e=94$ . Масса повторяющейся единицы (M) равна 382, однако спектр не показывает этого значения  $m/e$ . Пиромеллитимидная единица ( $C_{10}H_2O_4N_2$ ) имеет относительную массу 214, фениленоксифениленовая — 168. Отсутствие этих массовых чисел в спектре указывает на более сильную связь между имидным азотом и ароматикой. Вероятно, массе 185 соответствует аминодифениловый эфир; другие ароматические фрагменты с азотом, непосредственно связанным с ароматическим кольцом, имеют массы 109 (аминофенол) и 93/94 (вероятнее всего, анилин и протонизированный анилин); масса 237 — протонизированный моноангидрид пиромеллитовой кислоты. В табл. 1 даны наиболее вероятные отнесения наблюдаемых в МСПИП каптона масс.

Таблица 1  
МСПИП «Каптона»

| $m/e$ | Структура                                                                                                                                                           |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 93    |                                                                                    |
| 94    |   |
| 109   |                                                                                   |
| 185   |                                                                                  |
| 237   |                                                                                  |

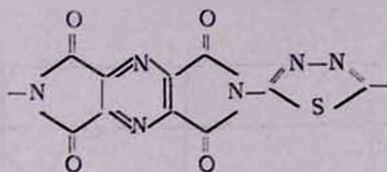
Полимеры бис-малеимидов [3—5] также удовлетворяют второму условию.

Третье условие удовлетворяется очень немногими полимерами обсужденного здесь типа. Атомы водорода, отделенные от электроноакцепторной группы двумя одинарными связями, окисляются легче других.



Легко окисляющимися центрами являются третичные алифатические и активированные водородные атомы в ароматических циклических системах, а также алифатическая двойная связь.

В настоящее время синтезировано мало полимеров без водорода и двойной связи, из них наиболее известны перфторированные полимеры. Другим примером является следующий полиимид:



Благодаря остаточным двойным связям и третичным водородным атомам сопротивляемость кислороду полисукцинимидов, полученных полимеризацией бис-малеимидов, ограничена.

### Смолы для материалов, армированных волокном

Для применения в качестве литых или пропитных смол форполимеры должны быть жидкими (или низкоплавкими) или растворимыми в обыкновенных растворителях. Для высоких температур были предложены «имидиты», получаемые на основе изофталевой кислоты и 3,3', 4,4' тетрааминодифенила (диаминобензидина), циклизующиеся при 250° в поли-*p*-фенилендобензимидазол или полиамидокислоты из пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилэфира, приводящие к полиимиду приблизительно при той же температуре.

Полученные из них материалы проявляют превосходные термомеханические свойства. Однако главным недостатком их является довольно сложная переработка. Полиамидокислоты требуют использования растворителей, подобных диметилацетамиду, которые могут быть удалены из конечного продукта вместе с водой, образовавшейся во время циклизации. Композиционные материалы, полученные этим путем, содержат значительное количество пустот, т. е. мелких пузырьков, образованных выделяющейся водой и растворителем на конечной стадии отверждения.

Эти связующие обладают плохими свойствами, если конечная стадия отверждения проводится без давления.

Мономерные или олигомерные имиды с ненасыщенными реакционноспособными концевыми группами могут быть подвергнуты полимеризации без образования низкомолекулярных промежуточных продуктов. Полученные этим способом композиционные материалы, особенно армированные волокном слоистые пластики, имеют очень мало пустот.

### бис-Малеимиды: синтез и применение

В настоящей работе описаны свойства новых низкоплавких бис-малеимидных систем, а также новый технический подход к переработке

связующих систем на основе этих смол [6]. *бис*-Малеимиды применяются в расплавленном состоянии в процессе пропитки волокна без растворителя, в виде обмотки. Важными обстоятельствами являются низкая температура плавления и низкая вязкость расплава, чем достигается хорошая пропитка волокна. Для этого применяются почти эвтектические смеси ароматических *бис*-малеимидов, плавящиеся в интервале 70—125° и температуре переработки 125°.

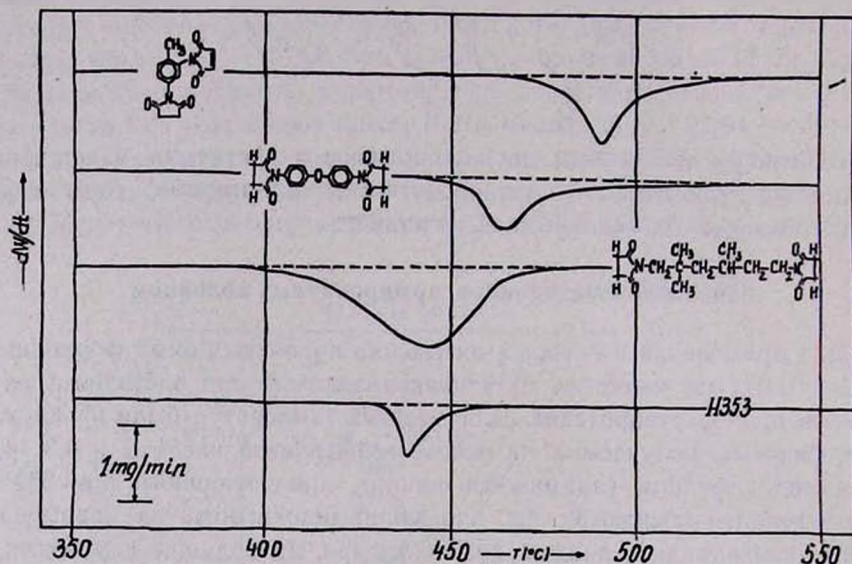
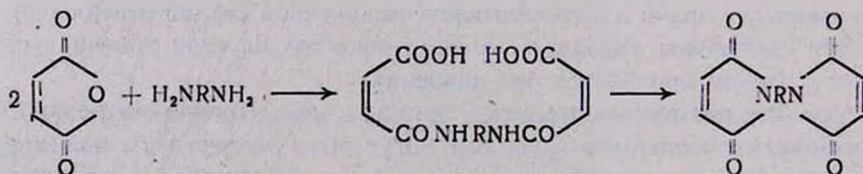
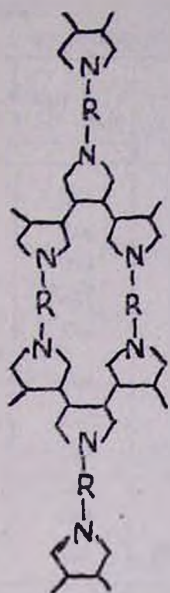


Рис. ПА—кривые разных полисукцинимидов.

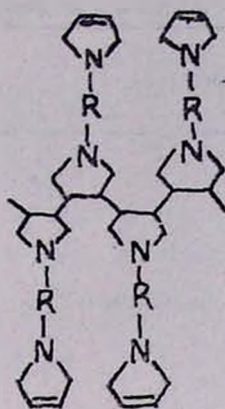
Синтез *бис*-малеимидов осуществляется по [7] взаимодействием малеинового ангидрида с алифатическим или ароматическим диамином, приводящим к образованию *бис*-малеимидной кислоты, подвергающейся циклодегидратации в уксусном ангидриде в присутствии уксуснокислого натрия:



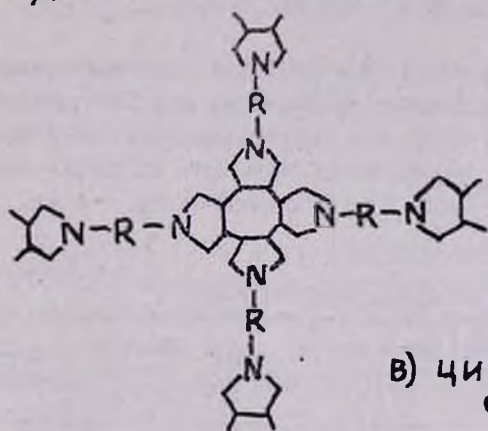
Благодаря боковым имидным карбонильным группам двойная связь в *бис*-малеидах в высшей степени электроннодефицитна и, следовательно, легко полимеризуема. При нагревании продукта без инициатора при ~200° образуются полностью сшитые полисукцинимиды.



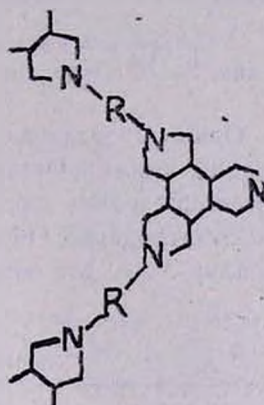
а) лестничного типа



б) винильного типа



в) циклические структуры



В табл. 2 приведены ДТА, температуры плавления, вязкости и термогравиметрический разрыв (термическое разложение) некоторых бис-малеимидов. бис-Малеимиды, содержащие алифатические цепи, низкоплавки и проявляют низкую вязкость расплава, ароматические—тугоплавки, с высокой вязкостью расплава. Продукт Н 353 является тройной смесью, близкой к эвтектическому составу с низкой областью температуры плавления, несмотря на 85% ароматик в смеси. Вязкость расплава высока, но приемлема для технического применения. В отличие от чистых бис-малеимидов, промышленная смола Н 353 не рекристаллизуется при охлаждении расплава при комнатной температуре. При внесении малой концентрации гидрохинона она длительное время не полимеризуется при 125° (температура переработки), при нагревании же до 200° происходит быстрая полимеризация.

Таблица 2

Свойства некоторых бис-маленимидов и полимеров на их основе

| <i>R</i> (мостик)                | Т. пл., °С* | Вязкость <sup>2*</sup> (cst/°С) | ТГА-разрыв, °С <sup>3*</sup> | Стабильность <sup>4*</sup> |
|----------------------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Гексаметилен                     | 137—138     | 13,2; 140                       | 418                          | 3,20                       |
| Октаметилен                      | 118—119     | 18,0; 120                       | 405                          | 3,30                       |
| Декаметилен                      | 111—113     | 14,5; 120                       | 401                          | 3,10                       |
| Додекаметилен                    | 110—112     | 13,7; 120                       | 378                          | 3,20                       |
| 2,2,4-Триметилгексаметилен       | 70—130      | 15,5; 130                       | 392                          | 1,90                       |
| Смесь с 4,4,2- <i>m</i> -фенилен | 198—201     | —                               | —                            | 0,60                       |
| <i>n</i> -фенилен                | >300        | —                               | —                            | 0,30                       |
| 2,4-Толуилен                     | 172—174     | 47,0; 175                       | 463                          | 0,10                       |
| 4,4'-Дифениленметан              | 154—156     | 28,0; 160                       | 452                          | 1,40                       |
| 4,4'-Дифениленэфир               | 180—181     | —                               | 437                          | 1,10                       |
| Тройная смесь 85% ароматики      | 70—125      | 105 —10; 125                    | 431                          | 1,54                       |

\* Плавнение в капилляре. <sup>2\*</sup> В вискозиметре Уббелюде. <sup>3\*</sup> Скорость нагрева 2°С/мин; N<sub>2</sub>. <sup>4\*</sup> Потеря веса в % после 100 час. при 260° на воздухе.

Однонаправленные слоистые пластинки из Н 353 были изготовлены методом обмотки. Отверждение (сшивка) проводилось при 210° (4 часа); постотверждение — при 220° (15 час.), что значительно улучшает механические свойства. Образцы для определения прочности на изгиб имели толщину 3 мм, для определения среза и ударной прочности — 4 мм.

Таблица 3

Сопротивление на изгиб пластинок из Н-353

| Волокно          | Объемная доля волокна | Температура, °С | Прочность на изгиб* (Па) | Удерживание, % | Модуль изгиба (10 <sup>-3</sup> Па) | Удерживание, % |
|------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
| Модмор* I (НМ)   | 0,395                 | 300             | 548,55                   | 100,0          | 108,33                              | 100,0          |
|                  |                       | 420             | 521,64                   | 95,1           | 104,19                              | 96,2           |
|                  |                       | 470             | 555,45                   | 101,0          | 106,95                              | 98,7           |
|                  |                       | 520             | 590,64                   | 107,5          | 105,57                              | 97,5           |
| Модмор II S (HS) | 0,520                 | 300             | 1194,39                  | 100,0          | 131,10                              | 100,0          |
|                  |                       | 370             | 1121,25                  | 94,0           | 149,04                              | 113,7          |
|                  |                       | 470             | 1073,64                  | 90,0           | 152,84                              | 116,3          |
|                  |                       | 520             | 981,18                   | 82,2           | 150,77                              | 115,0          |
| Е-Гласс-К43      | 0,523                 | 300             | 1030,17                  | 100,0          | 35,81                               | 100,0          |
|                  |                       | 450             | 961,86                   | 93,4           | 35,33                               | 98,6           |
|                  |                       | 470             | 825,24                   | 80,4           | 36,09                               | 100,7          |
|                  |                       | 520             | 717,60                   | 70,0           | 34,09                               | 95,2           |

\* Изгиб в трех точках; отношение длины к глубине 33:1.

В табл. 3 приведены прочность на изгиб и модуль изгиба при разных температурах для пластинок из Н 353 с тремя разными волокнистыми

материалами, в табл. 4 и 5 — ударопрочные свойства и сопротивление на срез этих пластинок.

Таблица 4

Сопротивление на срез пластинок из Н-353

| Волокно          | Объемная доля волокна | Прочность на срез* (МПа), °К |         |         |         |
|------------------|-----------------------|------------------------------|---------|---------|---------|
|                  |                       | 300                          | 420     | 470     | 520     |
| Модмор I (НМ)    | 0,395                 | 29,53**                      | 29,67** | 29,29** | 29,33** |
| Модмор II S (HS) | 0,520                 | 73,49                        | 54,99   | 48,16   | 46,16   |
| Е-Гласс К-43     | 0,523                 | 68,17                        | 49,06   | 44,16   | 40,23   |
| Е-Гласс 528/558  | 0,660                 | 76,11                        | 66,24   | 51,47   | 48,02   |

\* Короткий балансир среза: отношение длины к глубине 5:1.

\*\* Испытание на срез пожнинами.

Таблица 5

Ударопрочные свойства пластинок из Н-353

| Волокно           | Объемная доля волокна | Ударное сопротивление, кг·см·см <sup>-2</sup> |        |        |        |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                   |                       | 25,36                                         | 23,97  | 23,54  | 21,21  |
| Модмор I (НМ)     | 0,545                 | 25,36                                         | 23,97  | 23,54  | 21,21  |
| Модмор II S (HS)  | 0,544                 | 75,76                                         | 90,31  | 94,48  | 90,31  |
| Е-Гласс (522/558) | 0,590                 | 39,89                                         | 201,36 | 198,38 | 198,38 |

*Термическая деструкция полисукцинимидов, полученных из бис-малеимидов.* Полисукцинимиды из бис-малеимидов разлагаются при 400—530°. Рисунок показывает дифференциальные гравиметрические кривые с линейной температурной программой для полисукцинимидов из двух ароматических, одного алифатического и одного третичного бис-малеимидов (Н 353).

Наивысшую область разложения проявляет полимер с *n*-фениленовым звеном (не показанный здесь). Следующим является бис-малеимид-толуиленовое производное с максимальной скоростью разложения около 490° и бис-малеимид-дифениленэфирное производное при 465°. Полимер, содержащий 2,2,4(4,4,2-)триметилгексаметиленовые звенья, начинает разлагаться в области 395° с максимальной скоростью при 445°. Полученный из тройной смеси полимер имеет конечную небольшую область полного разложения между 430 и 460° с максимумом около 440°.

С целью установления количественной связи между структурой и деструкционным поведением ряд бис-малеимидов был отвержден при 200° и подвержен термической деструкции (разложению) при линейном повышении температуры до 625°. Результаты приведены в табл. 6. Первоначально предполагалось, что механизм разложения состоит, главным образом, в отщеплении звеньев между сукцинимидными единицами с по-

следующей рекомбинацией последних. Это предположение оказалось неправильным. Потери веса алифатических полисукцинимидов с полиметиленовыми звеньями в описанных выше условиях оказались намного больше предполагаемых. Например, диметиленовое производное теряет почти 50% веса, причем весовая доля диметиленового мостика составляет всего 13%. Производное с самым длинным полиметиленовым мостиком,  $(\text{CH}_2)_{12}$  имеет полиметиленовую весовую долю 47%, а теряет в весе 88,5%.

Таблица 6

Потеря веса в ТГ-измерениях с линейной температурной программой

| Бис-Маленимиды                                                | MW  | Весовая доля массы в мономерной единице |        |                |
|---------------------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------|--------|----------------|
|                                                               |     | 2-маленимидные единицы                  | мостик | потеря веса, % |
| Полидиметилеи бис-маленимид                                   | 220 | 0,875                                   | 0,127  | 49,5           |
| Полигексаметилен                                              | 276 | 0,696                                   | 0,304  | 78,4           |
| бис-Маленимид полиоктаметилен                                 | 304 | 0,632                                   | 0,368  | 83,9           |
| бис-Маленимид полидекаметилен                                 | 332 | 0,575                                   | 0,422  | 86,8           |
| бис-Маленимид полидекаметилен                                 | 360 | 0,533                                   | 0,467  | 88,5           |
| бис-Маленимид поли-2,2,4-тетраметилгексаметилен-бис-маленимид | 318 | 0,604                                   | 0,396  | 84,7           |
| Поли 4,4'-дифениленметан бис-маленимид                        | 358 | 0,536                                   | 0,464  | 40,9           |
| Поли-2,4-толуилеи-бис-маленимид                               | 282 | 0,651                                   | 0,319  | 45,9           |
| бис-Маленимид поли 4,4'-дифенилен эфир-бис-маленимид          | 360 | 0,533                                   | 0,467  | 44,5           |
| Эфир-бис-маленимид Н-353                                      | —   | —                                       | —      | 55,0           |

\* После нагрева до 900°K с линейной температурной программой.

Несмотря на то, что весовая доля ароматических звеньев между сукцинимидными звеньями колебалась между 32 и 47%, в ароматических полисукцинимидах потери веса оказались между 41 и 46%. Это наводит на мысль о разложении сукцинимидных единиц на фрагменты, носящие остатки ароматических звеньев. С целью проверки были исследованы некоторые МСПИП полисукцинимидов.

Например, в МСПИП полисукцинимиде, полученного из бис-маленимидтолуилена, массы 28—30 можно было бы отнести к алифатическим фрагментам. Вероятно, первые два фрагмента в значительной степени состоят из положительных ионов разных гидрированных цианистых водородов:  $\text{HCNH}$  и  $\text{H}_2\text{CNH}$ . Масса 42, кроме  $\text{C}_3\text{H}_6$ , может быть и у  $\text{CH}_3\text{CNH}$ . Сильная линия фрагмента при массе 99, по всей вероятности, относится к сукцинимиду. Следующий сильнееший пик в этой области (масса 122), который должен относиться к диаминотолуолу, показывает, что ароматическая C—N связь в этих соединениях довольно сильная. Массовые числа 107 и 108 относятся к анилину и протонизированному

анилину, соответственно. Это окончательно доказывает природу фрагментации сукцинимидных единиц в процессе пиролиза.

Мы выражаем глубокую благодарность Федеральному Министерству научных исследований и технологии за поддержку через Общество исследования космоса.

**ՋԵՐՄԱՌԵԱԿՏԻՎ ՌԻՍՄԱԼԻՄԻԴՆԵՐ՝ ՄԱՆՐԱԹԵՆՈՎ ԱՄՐԱՆԱՑՎԱԾ  
ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՄԵԾ ԱՄՐՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ  
ՆՅՈՒԹԻՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Դ. Օ. ԴՈՒՄՄԵԼ, Գ. ՇՏԵՆՏԵՆԲԵՐԳԵՐ, Կ. ՈՒ. ՀԱՅՆԵՆ և Գ. ՌՈՋԵՆ

Բարձր ջերմաստիճաններում, հարուցիչի բացակայությամբ, բխմալիմիդները պոլիմերվում են, առաջացնելով կարված պոլիսուկցինատներ, Բխմալիմիդների հոսակի, հիմնականում արոմատիկ խառնուրդը կարող է կիրառվել որպես ծծկցնող խեժ բարձր ջերմակայուն, մեխանիկական լավ հատկություններով օժտված, մանրաթելով ամրանացված կոնստրուկցիոն նյութերի պատրաստման համար: Հարուցիչի քիչ պարունակության դեպքում 125°-ում մշակելիս խառնուրդը կարելի է պահել երկար ժամանակ առանց պոլիմերիկացում:

Պոլիսուկցինատների թերմիկ քայքայումն ուսումնասիրված է մասսպեկտրոմետրիայի, գիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի և թերմոգրաֆիմետրիայի օգնությամբ:

**THERMOREACTIVE *bis*-MALEIMIDES FOR HIGHLY THERMOSTABLE  
AND DURABLE MATERIALS REINFORCED WITH FIBRAS**

D. O. GUMEL, G. SHTENTSENBERGER, K. U. HAYNEN and G. ROSEN

*bis*-Maleimides are polymerized at high temperatures in the absence of initiators and sewed polysuccinates are obtained. The preparation of impregnated gummy compounds with high thermal and mechanical stability is described. Studies of thermal degradation of polysuccinates by a number of methods is described.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. J. I. Jones, J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., C2 (2), 303 (1968).
2. C. E. Sroog, J. Polymer. Sci., Part A. 3, 1373 (1965).
3. P. Kovacic, R. W. Hein, C. A., 52, 5018 (1958); U. S. Patent 2,818,405 (1957).
4. F. W. Harris, J. K. Stille, Macromol., 1, 463 (1968).
5. F. Grundschober, J. Sambeth, Suisse Patent 471.183 (1969).
6. H. D. Stenzenberger, Polymeric Materials for Unusual Service Conditions, Nov. 29-Dec. 1 (1972). Nasa, Amer Research Center, Moffett Field, California 94035.
7. N. E. Searle, C. A., 43, 4421 (1949); U. S. Patent 2,444,536 (1948).

# РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## XVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СОПРЯЖЕННЫЕ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

К. Л. САРКИСЯН, Т. Т. МИНАСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

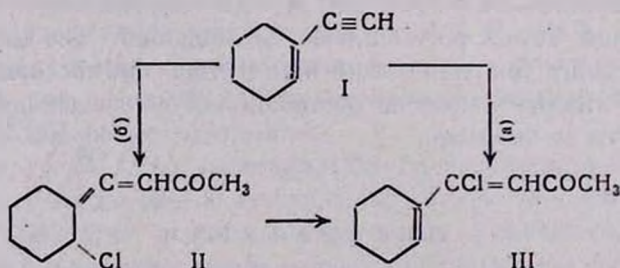
Поступило 20 VII 1973

Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с циклогексенилацетиленом приводит к образованию функционально замещенных диеновых кетонов. Присоединение галогенангидридов к фецилацетилену протекает по тройной связи.

Библ. ссылок 2.

Недавно нами было показано, что реакция каталитического ацилирования диолефинов галогенангидридами и ангидридами органических кислот открывает широкие возможности синтеза реакционноспособных соединений, содержащих активные кратные связи и карбонильную группу [1]. Настоящая работа посвящена изучению влияния строения исходных компонентов на ход реакции.

Оказалось, что при взаимодействии циклогексенилацетилена I с хлорангидридами органических кислот в присутствии хлористого алюминия образуются алкилциклогексенилвинилкетоны III, т. е. центром электрофильной атаки является сравнительно менее нуклеофильная тройная связь

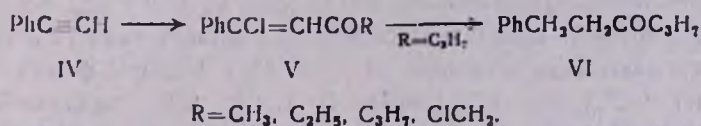


Алкилциклогексенилвинилкетоны получают либо прямым присоединением ацилкатиона к тройной связи (а), либо через первоначальное образование продуктов 1,4-присоединения—алленовых кетонов II, легко изомеризующихся в более устойчивые сопряженные диены III (б).

Строение аддукта III подтверждено ИК спектрами, характеризующимися частотами при 1591, 1606 и 1663 см<sup>-1</sup>, отвечающими сопряжен-

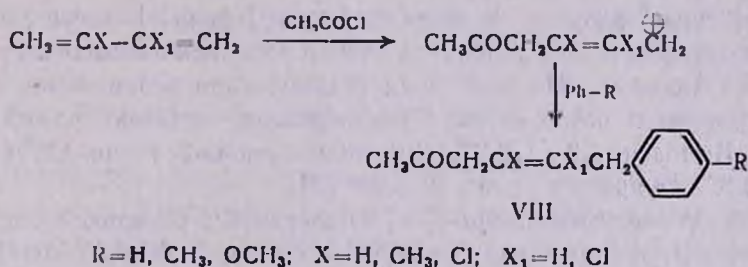
ным кратным связям и карбонильной группе. В них отсутствовали частоты, характерные для тройной связи, алленовой группировки, активного ацетиленового водорода.

Интересно было исследовать поведение по отношению к галогенангидридам органических кислот более непредельного аналога циклогексенилацетилена — фенилацетилена, обладающего в присутствии безводного треххлористого алюминия четко выраженной склонностью к реакциям ароматического ядра. Вопреки ожидаемому, реакция произошла по тройной связи с образованием алкилфенилхлорвинилкетон $\text{ов}$  V.



В ИК спектрах соединений обнаружены поглощения при 1633—1660, 1606, 1591, 1491, 1446  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие карбонилу кратной связи и ароматическому ядру, соответственно. Кроме того, при гидрировании пропилфенилхлорвинилкетон $\text{а}$  V (R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) был выделен пропилфенилэтиленкетон VI, идентифицированный сравнением с заведомо известным образцом [2].

Реакция производных органических кислот с диенами и енинами применена для введения ацильного остатка в другие непредельные системы, а именно, в синтезе непредельных кетон $\text{ов}$ , содержащих арильные заместители в 4-положении к карбонилу. Оказалось, что ацильный катион гладко вступает в реакцию сопряженного ацилирования-алкилирования с различными диенами и ароматическими соединениями по схеме:



ИК спектры соединений VIII характеризовались частотами для ароматического кольца (1490—1495, 1603, 1616  $\text{см}^{-1}$ ), изолированной двойной связи (1650—1670  $\text{см}^{-1}$ ) и карбонильной группы (1730—1735  $\text{см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре УР-10.

1-Хлор-1-циклогексенил-1-бутен-3-он. К 5,25 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена, растворенного в 30 мл четыреххлористого углерода, при

охлаждении до  $-10$ — $-15^\circ$  прибавлено 7 г (0,05 моля) хлористого алюминия и 4 г (0,05 моля) ацетилхлорида. Реакционная смесь перемешивалась полчаса при комнатной температуре, после чего была вылита на смесь соляной кислоты, эфира и льда. Отделением водной части, экстрагированием эфиром, высушиванием над хлористым кальцием и перегонкой получено 4 г (43,4%) 1-хлор-1-циклогексенил-1-бутен-3-она, т. кип.  $115^\circ/5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5420;  $d_4^{20}$  1,1047.  $MR_D$  найдено 54,05, вычислено 49,32. Найдено %: С 65,13; Н 7,60; Cl 18,65.  $C_{10}H_{13}ClO$ . Вычислено %: С 65,04; Н 7,15; Cl 19,23.

*1-Хлор-1-фенил-1-бутен-3-он.* Аналогично из 10,2 г (0,1 моля) фенилацетилену и 8 г (0,1 моля) ацетилхлорида в присутствии 14 г (0,1 моля) хлористого алюминия получено 14 г (77,8%) 1-хлор-1-фенил-1-бутен-3-она; т. кип.  $112^\circ/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,5950;  $d_4^{20}$  1,1696.  $MR_D$  найдено 52,42, вычислено 49,18. Найдено %: С 66,37; Н 5,53; Cl 18,73.  $C_{10}H_9ClO$ . Вычислено %: С 66,42; Н 5,58; Cl 19,66.

*1-Хлор-1-фенил-1-пентен-3-он.* Аналогично из 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилену 4,6 г (0,05 моля) хлорангидрида пропионовой кислоты и 3,5 г (0,05 моля) хлористого алюминия получено 3,8 г (39,2%) 1-хлор-1-фенил-1-пентен-3-она; т. кип.  $121^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5770;  $d_4^{20}$  1,1453.  $MR_D$  найдено 56,27, вычислено 53,81. Найдено %: С 67,82; Н 6,00; Cl 17,69.  $C_{11}H_{11}ClO$ . Вычислено %: С 67,86; Н 5,65; Cl 18,25.

*1-Хлор-1-фенил-1-гексен-3-он.* Аналогично из 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилену, 5,6 г (0,05 моля) хлорангидрида масляной кислоты и 3,5 г (0,05 моля) хлористого алюминия выделено 4,5 г (43,2%) 1-хлор-1-фенил-1-гексен-3-она; т. кип.  $141/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5730;  $d_4^{20}$  1,1032.  $MR_D$  найдено 62,24, вычислено 58,42. Найдено %: С 69,12; Н 6,60; Cl 16,89.  $C_{12}H_{13}ClO$ . Вычислено %: С 69,06; Н 6,23; Cl 17,02.

*1-Фенил-3-гексанон.* К смеси 2 г 1-хлор-1-фенил-1-гексен-3-она, 25 мл винного спирта и 1,5 г карбоната натрия добавлен платиновый катализатор (по Адамсу). По окончании гидрирования реакционная смесь отфильтрована и после отгонки растворителя остаток разогнан в вакууме. Выделено 1,3 г (78,3%) 1-фенилгексенона-3; т. кип.  $125^\circ/4$  мм;  $n_D^{20}$  1,5050. Семикарбазон, т. пл.  $80$ — $89^\circ$  [2].

*3-Хлор-1-фенил-2-гексан-5-он.* Аналогично в реакцию введено 19,6 г (0,25 моля) хлорангидрида уксусной кислоты, 3,4 г (0,25 моля) хлористого алюминия и 22,1 г (0,25 моля) хлоропрена. Затем при  $-10$ — $-15^\circ$  прибавлено 17 г (0,25 моля) бензола. После обработки получено 20 г (39,8%) 3-хлор-1-фенил-2-гексен-5-она; т. кип.  $144^\circ/4$  мм;  $n_D^{20}$  1,5430;  $d_4^{20}$  1,2003.  $MR_D$  найдено 54,28, вычислено 52,46. Найдено %: С 69,10; Н 6,69; Cl 16,48.  $C_{12}H_{13}ClO$ . Вычислено %: С 69,06; Н 6,25; Cl 17,03.

*3-Хлор-1-параметилфенил-2-гексен-5-он.* Тем же способом из 22,1 г (0,25 моля) хлоропрена, 19,6 г (0,25 моля) ацетилхлорида и 23 г (0,25 моля) толуола получен 21 г (37,8%) 3-хлор-1-толил-2-гексен-5-она; т. кип.  $152^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5420;  $d_4^{20}$  1,1813.  $MR_D$  найдено 59,48, вычислено 57,18. Найдено %: С 69,76; Н 6,47; Cl 15,91.  $C_{13}H_{14}ClO$ . Вычислено %: С 70,11; Н 6,32; Cl 16,27.

**2-Метил-1-параметоксифенил-2-гексен-5-он.** Аналогично из 7 г (0,1 моля) изопрена, 8 г (0,1 моля) ацетилхлорида и 21 г (0,2 моля) анизола получено 14 г (66,7%) 2-метил-1-параметоксифенил-2-гексен-5-она с т. кип. 208—211°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5580;  $d_4^{20}$  1,0594.  $MR_D$  найдено 63,90, вычислено 61,58. Найдено %: С 78,70; Н 8,75.  $C_{14}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 78,06; Н 8,25.

**2,3-Дихлор-1-фенил-2-гептен-5-он.** Аналогично из 12 г (0,01 моля) 2,3-дихлорбутадиена-1,3, 9,2 г (0,1 моля) хлорангидрида пропионовой кислоты и 8 г (0,1 м) бензола в растворе метиленхлорида получено 13 г (50,6%) 2,3-дихлор-1-фенил-2-гептен-5-она; т. кип. 120°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5440;  $d_4^{20}$  1,2043.  $MR_D$  найдено 67,91, вычислено 63,37. Найдено %: С 59,93; Н 5,59; Cl 28,00.  $C_{13}H_{14}Cl_2O$ . Вычислено %: С 60,70; Н 5,49; Cl 27,92.

### ՀՀԱԳԻՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ

XVIII. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԱՎՈՐԵՆԱԶԻԴԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆԸ  
ԶՈՒԴՈՐՐՎԱԾ ԿՐԿՆԱԿԻ ԿԱԳԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Լ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբոնաթթուների անհիդրիդների փոխազդեցությունը ցիկլոհեքսինիլացետիլենի հետ բերում է ֆունկցիոնալ տեղակալված դիենա-յին կետոնների առաջացման, Հալոգենանհիդրիդների միացումը ընթանում է ֆենիլացետիլենի եռակի կապին:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XVIII. THE INTERACTION OF HALOGENANHYDRIDES OF ORGANIC ACIDS  
WITH SHE COMPOUNDS CONTAINING CONJAGATED DOUBLE BOUND

K. L. SARKISSIAN, T. T. MINASSIAN and Sh. H. BADANIAN

The interaction of acid halogens with cyclohexanylacetylene leads to the formation of functionally substituted diene ketones acid halogens add to the triple bond of phenylacetylene.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Бадиян, К. Л. Саркисян, Арм. хим. ж., 26, 817, 925 (1973).
2. Словарь орг. соед., т. III, стр. 416.

# РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## ХІХ. О НОВОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Ж. А. ЧОБАНИЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1973

Винилпропаргильные галогениды в присутствии первичных аминов и смеси однохлористой и порошкообразной меди путем дегалоконденсации превращаются в высоконепределённые углеводороды—димеры углеводородной части молекулы.

Табл. 10, библи. ссылок 3.

В предыдущих сообщениях нами было установлено, что замещение галогена вторичными аминами в винилацетиленовых галогенидах приводит к преимущественному образованию аномальных продуктов реакции—кумуленовых аминов [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе приводятся данные по изучению реакции винилпропаргильных галогенидов с первичными аминами. Все наши попытки вовлечь в реакцию первичные амины в условиях реагирования вторичных аминов оказались безуспешными. При применении же апротонных растворителей продукты замещения—винилацетиленовые амины II, получались лишь с низкими выходами (5—9%, табл. 1).

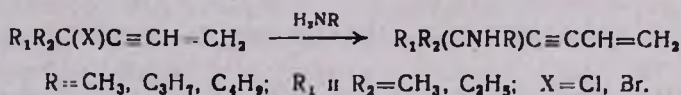


Таблица 1

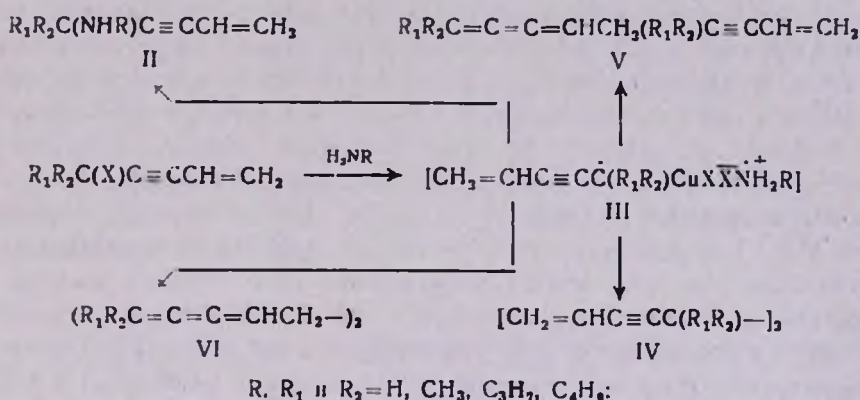
Зависимость выхода винилацетиленовых аминов II от растворителя

| R                             | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                | X  | Исходное вещество, моли |        | Растворитель    | К-во воды, моли | Выход, амина II, % |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----|-------------------------|--------|-----------------|-----------------|--------------------|
|                               |                 |                               |    | амин                    | хлорид |                 |                 |                    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | Cl | 0,2                     | 0,1    | бензол          | 0,05            | 7,0                |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl | 0,2                     | 0,1    | бензол          | 0,05            | 5,0                |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | Cl | 0,2                     | 0,1    | эфир            | 0,05            | 0,0                |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | Cl | 0,2                     | 0,1    | диметилформамид | 0,05            | 0,0                |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | Cl | 0,2                     | 0,1    | ацетонитрил     | 0,0             | 9,0                |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | Br | 0,2                     | 0,1    | бензол          | 0,05            | 8,5                |

Строение синтезированных аминов II доказано изучением их ИК спектров, а также гидрированием в известные в литературе предельные амины. В ИК спектрах обнаружены частоты при 936, 990, 1596—1604, 2206—2232, 3118, 3293—3333  $\text{см}^{-1}$ , полностью характеризующие винилэтильную и NH-группировки.

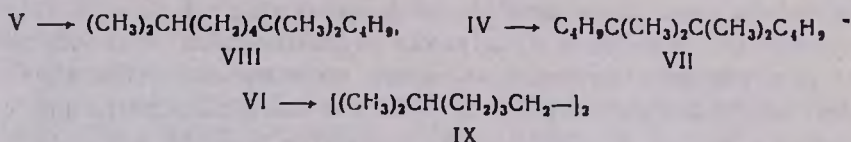
Таким образом, замена вторичных аминов первичными привела не только к сильному замедлению реакции вообще, но и к полному подавлению аномального замещения.

Для повышения выхода продуктов реакции мы попытались использовать катализаторы, часто применяемые в реакциях замещения в пропаргильных системах. Так, известно, что применение медного катализатора приводит к повышению выходов продуктов замещения пропаргилгалогенидов аминами [2]. Однако неожиданным образом при применении смеси порошкообразной и однохлористой меди в качестве катализатора основными продуктами взаимодействия винилацетиленовых галогенидов с аминами оказались непредельные соединения—димеры. Винилацетиленовые амины при этом были выделены лишь с небольшими выходами. Образование продуктов реакции представляется нам протекающим по схеме



Как видно из приведенной схемы, можно было ожидать наличия в смеси нескольких непредельных углеводородов IV—VI. И действительно, перегонкой нейтрального экстракта удалось выделить две фракции. В ИК спектре нижней из них были обнаружены полосы поглощения незамещенной винильной группы (920—930, 980—990, 1600—1610, 3100—3120  $\text{см}^{-1}$ ) и сопряженной тройной связи (2260—2230  $\text{см}^{-1}$ ), отнесенные нами к соединению IV. Последнее содержит диендииную группировку сопряженных кратных связей и является димером углеводородной части исходного хлорида I. Индивидуальность углеводорода I подтверждена методом ГЖХ, а правильность приписываемой структуры—восстановлением до предельного аналога—5,5,6,6-тетраметилдекана (VII), идентифицированного сравнением с образцом, синтезированным независимым путем.

ИК спектр высшей фракции наряду с частотами поглощения незамещенной винильной группы ( $920\text{--}930$ ,  $980\text{--}990$ ,  $1600\text{--}1610$ ,  $3100\text{--}3120\text{ см}^{-1}$ ) и сопряженной тройной связи ( $2260\text{--}2230\text{ см}^{-1}$ ) содержит поглощение в области  $2060\text{--}2070\text{ см}^{-1}$ , присущее системе кумулированных триенов, которое может быть приписано соединению V. Однако хроматографические исследования показали наличие двух соединений (в отношении 1:3), которыми могли быть углеводород V и его изомер VI. Для выяснения этого вопроса нами было проведено восстановление высшей фракции. Хроматограмма показала, что в результате гидрирования также образуются два соединения VIII и IX. Последние были идентифицированы путем встречного синтеза как 2,11-диметилдодекан и 2,5,5-триметилундекан, являющиеся предельными аналогами ненасыщенных углеводородов V и VI, соответственно:



Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с первичными аминами в присутствии медных катализаторов (смесь однохлористой и порошкообразной меди), по всей вероятности, можно представить протекающим по вышеприведенной схеме. В результате переноса электрона от амина к винилацетиленовому галогениду в начальном акте образуются комплекс, содержащий винилацетиленовый радикал, и катион-радикал амина. Известно, что если образуются в начальном этапе стабильные радикалы, то вероятен их выход из комплекса [3]. Углеводороды V и VI, по-видимому, получают в результате изомеризации и рекомбинации этих результатов. Образование II в условиях реакции замещения, вероятно, объясняется тем, что катион-радикал отщепляет протон [3] и превращается в нейтральный радикал амина. Последний рекомбинируется с винилацетиленовым радикалом (в комплексе) в винилацетиленовый амин. Исключительное образование винилацетиленового амина свидетельствует о том, что в отличие от реакции винилацетиленовых галогенидов со вторичными аминами атака первичных аминов в присутствии хлорида меди направляется на углерод, связанный с уходящей группой. Не исключается возможность и других альтернативных интерпретаций схем протекания реакции.

Для расширения области распространения найденной реакции аномальной дегалоконденсации винилацетиленовых галогенидов мы сочли целесообразным изучить влияние природы аминов и галогенидов, соотношения исходных реагентов и катализатора, а также продолжительности реакции на направление и выходы продуктов. Так, показано, что увеличение углеводородного остатка амина приводит к уменьшению выхода углеводорода. Одновременно понижается выход продукта замещения—винилацетиленового амина II (табл. 2—8).

Наблюдаемое явление, вероятно, объясняется тем, что при увеличении углеводородного остатка амина повышается его основность, что приводит к затруднению депротонизации катион-радикала, т. е. к затруднению образования свободного радикала амина, через который, на наш взгляд, и получают аминные продукты.

Интересно отметить, что в противоположность влиянию заместителей у аминного азота, увеличение алкильных остатков у третичного атома углерода в вирилацетиленовых галогенидах приводит к уменьшению выхода высоконепредельного углеводорода (табл. 3). Это, видимо, объясняется пространственным влиянием алкильных групп.

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных углеводородов от заместителей у азота

| R                             | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | Общий выход углеводородов, % |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 46,9                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 56,3                         |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 60,8                         |

Таблица 3

Зависимость выходов непредельных углеводородов от заместителей при углероде, связанном с галогеном

| R<br>в амине                  | Заместители у углерода |                               | Общий выход, % |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|
|                               | R <sub>1</sub>         | R <sub>2</sub>                |                |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                      | H                             | 49,8           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>        | CH <sub>3</sub>               | 60,8           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 33,2           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 23,4           |

Изучение влияния температуры на ход реакции показало, что ее повышение приводит к увеличению выхода продукта замещения и к уменьшению выхода углеводорода (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость выходов продуктов реакции от температуры

| R                             | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                | Кол-во исходных веществ, моли |        | Время, час/т, °C | Общий выход углеводорода, % | Выход амина, % |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|------------------|-----------------------------|----------------|
|                               |                 |                               | амин                          | хлорид |                  |                             |                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 0,2                           | 0,1    | 6/70 + 18/ком.   | 27,4                        | 21,6           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 0,2                           | 0,1    | 6/—15 + 18/ком.  | 64,7                        | 12,9           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0,2                           | 0,1    | 6/70 + 24/ком.   | 23,4                        | 18,4           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0,2                           | 0,1    | 6/15 + 24/ком.   | 33,2                        | 7,0            |

Наблюдаемая зависимость понятна с точки зрения сравнительно высокой энергии активации депротонизации по сравнению с энергией рекомбинации алкильных радикалов.

Из табл. 5 видно (на примере диметилвинилэтилхлорметана), что при увеличении продолжительности реакции увеличиваются выходы как углеводородов, так и аминов.

Таблица 5

Зависимость выходов продуктов реакции от времени

| R                             | Кол-во исходных веществ, <i>моли</i> |        | Время, <i>час/л</i> , °C | Выход амина, % | Общий выход углеводорода, % |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------|----------------|-----------------------------|
|                               | амин                                 | хлорид |                          |                |                             |
| CH <sub>3</sub>               | 0,4                                  | 0,1    | 7/15 + 17/ком.           | 10,0           | 26,2                        |
|                               | 0,4                                  | 0,1    | 7/-15 + 65/ком.          | 17,4           | 50,0                        |
|                               | 0,2                                  | 0,1    | 7/-15 + 17/ком.          | 10,0           | 30,4                        |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 0,2                                  | 0,1    | 7/-15 + 65/ком.          | 12,9           | 64,2                        |

Были поставлены опыты и по исследованию влияния соотношения исходных реагентов на выходы продуктов реакции. Найдено, что при увеличении относительной доли аминов увеличиваются выходы как углеводородов, так и аминов. Эти данные сведены в табл. 6.

Таблица 6

Зависимость выходов продуктов реакции от соотношения реагентов

| R                             | Кол-во исходных веществ, <i>моли</i> |        | Время, <i>час/л</i> , °C | Общий выход углеводородов, % | Выход амина, % |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------|------------------------------|----------------|
|                               | амин                                 | хлорид |                          |                              |                |
| CH <sub>3</sub>               | 0,2                                  | 0,1    | 9/-10 + 63/ком.          | 44,1                         | 10,0           |
|                               | 0,4                                  | 0,1    | "                        | 50,2                         | 13,1           |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 0,1                                  | 0,1    | 7/10 + 8/ком.            | 19,6                         | 8,0            |
|                               | 0,2                                  | 0,1    | "                        | 30,4                         | 10,0           |
|                               | 0,3                                  | 0,1    | "                        | 37,5                         | 11,2           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 0,1                                  | 0,05   | 7/40 + 17/ком.           | 54,3                         | 21,8           |
|                               | 0,4                                  | 0,1    | "                        | 60,9                         | 23,0           |

Наконец, изучение (на примере диметилвинилэтилхлорметана) зависимости хода реакции от количества катализатора (табл. 7) показало, что с его увеличением выходы продуктов повышаются. Максимальный выход получается при мольных соотношениях катализатора, амина и винилацетиленового хлорида 0,11:0,2:0,1.

Таблица 7

Зависимость выхода продуктов реакции от количества катализаторов

| Аминный R                     | Исходное вещество, <i>моли</i> |        | Кол-во Cu + Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , г | Общий выход углеводорода, % | Выход амина, % |
|-------------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------------------------------|-----------------------------|----------------|
|                               | амин                           | хлорид |                                                 |                             |                |
| CH <sub>3</sub>               | 0,2                            | 0,1    | 0,0                                             | 0,0                         | 0,0            |
|                               | 0,2                            | 0,1    | 0,5+0,5                                         | 14,0                        | 0,0            |
|                               | 0,2                            | 0,1    | 3,0+3,0                                         | 26,3                        | 10,0           |
|                               | 0,2                            | 0,1    | 3,6+5,0                                         | 56,3                        | 18,5           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 0,4                            | 0,1    | 0 + 0                                           | 0,0                         | 0,0            |
|                               | 0,4                            | 0,1    | 0,3 + 0,3                                       | 10,8                        | 0,0            |
|                               | 0,4                            | 0,1    | 2,5 + 5,0                                       | 27,8                        | 9,7            |
|                               | 0,4                            | 0,1    | 5,0 + 10,0                                      | 60,9                        | 21,0           |

Как видно из приведенных данных, медный катализатор играет роль реагента. Это находится в соответствии и с вышеприведенной схемой. Интересно также то, что в отсутствие аминов реакция дегалоконденсации не имеет места. При этом исходные галогениды в основном выделяются обратно.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность и строение синтезированных соединений устанавливались ГЖХ (колонка  $l=80$  см, наполненной хроматоном с 5 % апиезола и 15 % твина,  $t=130-150^\circ$ , газ-носитель—азот).

*Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с первичными аминами в отсутствие катализатора.* Смесь 0,1 моля винилацетиленового галогенида, 0,2 моля первичного амина, 0,05 моля воды и 25—30 мл растворителя кипятилась при перемешивании 30 час. Затем подкислялась 20% HCl, экстрагировалась эфиром и сушилась над сульфатом магния. Отгонкой эфира обратно выделялся исходный хлорид. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, сушился над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных винилацетиленовых аминов II приведены в табл. 8.

Таблица 8  
Винилацетиленовые амины II:  $R_1R_2C(NHR)C\equiv CCH=CH_2$

| R        | $R_1$  | $R_2$    | Выход, % | Т. кип.,<br>$^\circ C/мм$ | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Анализ, % N  |                |
|----------|--------|----------|----------|---------------------------|------------|------------|--------------|----------------|
|          |        |          |          |                           |            |            | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| $CH_3$   | $CH_3$ | $CH_3$   | 13,8     | 46/12                     | 1,4750     | 0,8232     | 11,30        | 11,50          |
| $C_2H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$   | 21,5     | 44/2                      | 1,4685     | 0,8289     | 9,43         | 9,27           |
| $C_4H_9$ | H      | $C_3H_7$ | 10,0     | 62/2,5                    | 1,4565     | 0,8185     | 7,92         | 7,82           |
| $C_4H_9$ | $CH_3$ | $CH_3$   | 21,0     | 79/10                     | 1,4668     | 0,8305     | 8,35         | 8,45           |
| $C_4H_9$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 18,4     | 67/3                      | 1,4695     | 0,8358     | 7,86         | 7,82           |

\* В случае метиламина реакция проведена при  $-15^\circ$ .

*Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с первичными аминами в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди.* К смеси 100—150 мл эфира, первичного амина, однохлористой и порошкообразной меди (соотношение реагентов в табл. 5—8) при  $-15^\circ$  прикапывался винилацетиленовый хлорид с такой скоростью, чтобы температура не превышала  $-15^\circ$ . Перемешивание продолжалось при этой температуре 7 час. и далее при комнатной от 17 до 65 час. (табл. 5—7). Затем реакционная смесь подкислялась HCl; экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялась в вакууме. Некоторые физико-химические константы по-

лученных при этом непредельных углеводородов (IV—VI) и их общие выходы в различных условиях приведены в табл. 9, 10 и 3—7, соответственно. Выходы винилацетиленовых углеводородов (IV), согласно ГЖХ, колеблются от 30 до 50%, кумуленовых (VI) от 10 до 15%. Непредельные углеводороды смешанного строения (V) присутствуют в виде примеси. Идентифицировать их в чистом виде не удастся. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, сушился над сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Константы полученных винилацетиленовых аминов приведены в табл. 8, а их выходы — в 4—8.

Таблица 9  
Винилацетиленовые углеводороды IV:  $(-C(R_1R_2)C\equiv CCH-CH_2)_2$

| $R_1$  | $R_2$    | Выход, % | Т. кип.,<br>°С/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Анализ, %    |                |              |                |
|--------|----------|----------|-------------------|------------|------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|        |          |          |                   |            |            | С            |                | Н            |                |
|        |          |          |                   |            |            | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| H      | H        | 49,8     | 62,3              | 1,5135     | 0,8705     | 92,25        | 92,31          | 7,65         | 7,69           |
| H      | $C_2H_5$ | 23,4     | 107/2             | 1,5075     | 0,8732     | 89,43        | 89,72          | 10,28        | 10,28          |
| $CH_3$ | $CH_3$   | 50,5     | 66/2              | 1,5085     | 0,8414     | 89,62        | 89,40          | 10,21        | 10,60          |
| $CH_3$ | $C_2H_5$ | 20,0     | 70/2              | 1,5068     | 0,8678     | 89,22        | 89,72          | 10,42        | 10,28          |

Таблица 10  
Кумуленовые углеводороды VI:  $(R_1R_2C=C=C-CHCH_2)_2$

| $R_1$  | $R_2$    | Выход, % | Т. кип.,<br>°С/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Анализ, %    |                |              |                |
|--------|----------|----------|-------------------|------------|------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|        |          |          |                   |            |            | С            |                | Н            |                |
|        |          |          |                   |            |            | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| $CH_3$ | $CH_3$   | 10,5     | 88/2              | 1,5255     | 0,8640     | 89,15        | 89,40          | 10,70        | 10,60          |
| $CH_3$ | $C_2H_5$ | 14,0     | 98/2              | 1,5205     | 0,8736     | 89,60        | 89,72          | 10,28        | 10,28          |

**Гидрирование 2,11-диметил-2,3,4,8,9,10-додекагексаена.** 1,5 г 2,11-диметилдодекагексаена VI ( $R_1=R_2=CH_3$ ) гидрировалось в 20 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,9 г (56,2%) 2,11-диметилдодекана VII, т. кип. 106—107° при 13 мм,  $n_D^{20}$  1,4378,  $d_4^{20}$  0,7808, идентичного по ГЖХ, 2,11-диметилдодекану, полученному нами независимо по реакциям Вюрца и Гриньяра из 2-метил-1-хлоргексана (т. кип. 108—110° при 15 мм,  $n_D^{20}$  1,4355).

**Гидрирование 5,5,6,6-тетраметил-1,9-декадиендиина-3,7.** Аналогично из 18 г 5,5,6,6-тетраметил-1,9-декадиендиина-3,7 (IV,  $R_1=R_2=CH_3$ ). Получено 1,3 г (60,8%) 5,5,6,6-тетраметилдекана VIII ( $R_1=R_2=CH_3$ )

с т. кип. 104—105° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,4450;  $d_4^{20}$  0,7825, идентичного, по ГЖХ, 5,5,6,6-тетраметилдекану, полученному по реакциям Вюрца и Гриньяра из диметилбутилхлорметана (т. кип. 108—109° при 16 мм,  $n_D^{20}$  1,4430).

**Гидрирование 1,9-декадиен-3,7-диина.** Аналогично из 1 г 1,9-декадиен-3,7-диина IV ( $R_1=R_2=H$ ) получено 0,8 г декана VIII ( $R_1=R_2=H$ ) (т. кип. 140° при 680 мм),  $n_D^{20}$  1,4125, идентичного, по ГЖХ, с H-деканом.

## ԶԶԱԳԵՑԱՄ ՄՈԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XIX. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՂ ԴԵՀԱԼՈԴԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅԻ ՆՈՐ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ժ. Ա. ԶՈՐԱՆՅԱՆ

Վինիլպրոպարգիլային հալոգենիդների և առաջնային ամինների փոխազդեցության ռեակցիայի ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ առաջնում են ցածր ելքերով (5—9%) միայն վինիլացետիլենային ամիններ, Մինչդեռ օգտագործելով պղնձի փոշին կամ պղնձի միարժեք քլորիդը որպես կատալիզատոր, ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են գերշահագեցած ածխաջրածիններ բարձր ելքերով: Վերջիններս իրենցից ներկայացնում են վինիլացետիլենային քլորիդների ածխաջրածնային մասի դիմերներ: Միաժամանակ անջատվել են նուկլեոֆիլ սեղակալման պրոդուկտներ՝ վինիլացետիլենային ամիններ (13—21,5% ելքով), Ցույց է տրվել, որ ջերմաստիճանի բարձրացումը բերում է ամինային պրոդուկտի ելքի ցածրացմանը՝ չհագեցած ածխաջրածնի ելքի մեծացման, Հաստատվել է, որ լավագույն ելքով չհագեցած ածխաջրածիններ կարելի է ստանալ ամինի և քլորիդի 3:1 մոլյար հարաբերության և կատալիզատորի էկվիմոլեկուլյար քանակի կիրառման դեպքում:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### XIX. ON NEW REACTION OF REDUCTIVE DEHALODIMERIZATION OF VINYLPROPARGYLHALIDES

Sh. H. BADANIAN, M. G. VOSKANIAN and G. A. TCHOBANIAN

The dehalocondensation of vinylpropargylhalides in the presence of primary amines and mixtures of cuprous chloride and powdered Cu leads to the formation of highly unsaturated hydrocarbons as dimers.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, UPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific Papers, London, 1963, 226; Angew. Chem., 75, 1034 (1963); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967); Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).

2. G. F. Hennlon, C. V. Diglovana, J. Org. Chem., 30, 2645 (1965); 43, 1319 (1969). Am. Chem. Soc., 82, 4908 (1960); N. R. Eston, R. D. Dillard, W. J. Doran, M. Divezey, D. E. Morrison, J. Org. Chem., 28, 3772 (1961).
3. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., 64, 2801 (1942); И. Н. Бубнов, С. Г. Кукес, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Д. Х. Расулаев, А. И. Володыкин, В. В. Ершов, ДАН СССР, 204, 865 (1972); Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумова, Е. С. Климов, ДАН СССР, 206, 889 (1972).

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## СIV. РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

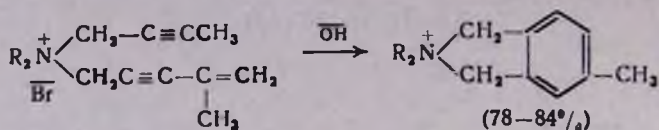
Поступило 28 XII 1973

Изучена циклизация аммониевых солей, содержащих наряду с 3-алкенил(арил)пропаргильной группой 2-бутинилающую, 3-хлор-2-бутенилающую или 2-хлор-2-бутенилающую группу. Установлена способность последней группы к непосредственному участию в циклизации с последующим дегидрохлорированием продукта и образованием солей 2,2-диалкилиз- и бензизиндолиния.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами изучалась циклизация аммониевых солей, содержащих 2-бутинилающую или 3-хлор-2-бутенилающую группу в сочетании с 3-винил- или 3-фенилпропаргильной группой [1—3]. В настоящем сообщении исследовалась циклизация хлористых солей диметил-(I), диэтил-(II)-(3-хлор-2-бутенил) (3-изопропенилпропаргил)аммония и бромистых солей диметил-(III), диэтил-(IV)-(2-бутинил) (3-изопропенилпропаргил) аммония, диметил (2-хлор-2-бутенил) (3-винилпропаргил) аммония (V), диметил (2-хлор-2-бутенил) (3-фенилпропаргил) аммония (VI), диметил (2,3-дихлорбутил) (3-фенилпропаргил) аммония (VII). Результаты приведены в табл. 1, в которую для сравнения включены и данные некоторых ранее изученных солей (VIII—X). Как видно из табл. 1, замена 3-винил- или 3-фенилпропаргильной группы 3-изопропенилпропаргильной в аммониевых системах, содержащих 3-хлор-2-бутенилающую группу, приводит к неожиданным результатам.

Метильный аналог (I) при действии водной щелочи полностью полимеризуется. В случае этильного аналога (II) выход продукта циклизации составляет 54%. Если же 3-изопропенилпропаргильная группа находится в сочетании с бутинилающей, то и метильные (III), и этильные (IV) аналоги циклизуются с высокими выходами с образованием солей 2,2-диалкил-4,6-диметилизиндолиния.



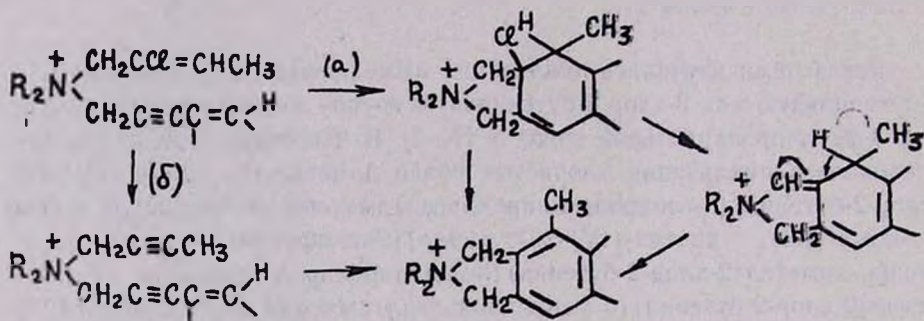
III R=CH<sub>3</sub>; IV R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Поведение солей, содержащих 2-хлор-2-бутенильную группу, интересно было сравнить с поведением солей с 3-хлор-2-бутенильной группой.

Исследования показали, что при наличии наряду с 2-хлор-2-бутенильной группой 3-винилпропаргильной продукт циклизации получается с низким выходом (30%)—в основном идет осмоление. В случае же 2-хлор-2-бутенильной группы в сочетании с 3-фенилпропаргильной (VI) выход продукта циклизации составляет 68%.

Приведенные в табл. 1 соли с 3-хлор-2-бутенильной группой в сочетании с 3-винилпропаргильной и 3-фенилпропаргильной циклизируются с хорошими выходами (72—74%).

Соли, содержащие 2-хлор-2-бутенильную группу, имеют возможность участвовать в циклизации как непосредственно (а), так и после предварительного дегидрохлорирования (б).



В случае солей с 3-хлор-2-бутенильной группой показано [1, 2], что названная группа может участвовать в циклизации непосредственно—в качестве группы аллильного типа.

Для выяснения последовательности реакций дегидрохлорирования и циклизации солей с 2-хлор-2-бутенильной группой нами изучена скорость образования ионного хлора под действием водной щелочи на соли VI и XI (табл. 2). Известно, что аммониевые соли, содержащие 2-хлор-2-бутенильную группу, достаточно устойчивы к дегидрохлорированию. Поэтому можно было ожидать, что если 2-хлор-2-бутенильная группа вовлекается в реакцию циклизации непосредственно, то дегидрохлорирование промежуточной циклической соли должно идти гораздо легче. Поскольку соль XI не способна циклизоваться, сравнением скоростей образования ионного хлора из солей VI и XI можно было получить некоторую информацию о последовательности реакций дегидрохлорирования и циклизации.

Результаты циклизации солей I—VII под действием водной щелочи при 70-часовом стоянии при комнатной температуре (из них 20 час. при 40°)

| №     | Исходная соль                                 |                                                             |                                                              |    | Т. пл., °C | Продукт циклизации |                                               |                                                                                     |     | Т. пл., °C | Выход, % | Анализ, % |         |              |                    | Амин, % | Дегидрохлорирование, % |
|-------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----|------------|--------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------|----------|-----------|---------|--------------|--------------------|---------|------------------------|
|       | R <sub>2</sub>                                | R'                                                          | R''                                                          | X̄ |            | №                  | R <sub>2</sub>                                | R'                                                                                  | R'' |            |          | найденно  |         | вычислено    |                    |         |                        |
|       |                                               |                                                             |                                                              |    |            |                    |                                               |                                                                                     |     |            |          | N         | Br (Cl) | N            | Br (Cl)            |         |                        |
| I     | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | CH <sub>3</sub> CH=CCH <sub>3</sub><br> <br>CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> C≡CC=CH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>3</sub> | Cl | 137        | Ia                 | полимер                                       |                                                                                     |     | выше 350   | —        | 4,57      | (16,24) | 6,62<br>5,69 | (16,78)<br>(19,30) | 4,8     | 45                     |
| II    | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | .                                                           | .                                                            | .  | 145—147    | IIa                | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                                                                     | H   | 158—159    | 54,2     | 6,20      | (17,20) | 6,70         | (17,40)            | 11,1    | 74,8                   |
| III   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>                          | .                                                            | Br | 85—87      | IIIa               | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | .                                                                                   | .   | 152—153    | 78,1     | 5,20      | 31,05   | 5,69         | 31,20              | 3,5     | —                      |
| IV    | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | .                                                           | .                                                            | .  | 122—123    | IVa                | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | .                                                                                   | .   | 161—162    | 81,5     | 4,70      | 27,50   | 1,90         | 27,90              | 1,8     | —                      |
| V     | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | CH <sub>2</sub> C(Cl)=CHCH <sub>3</sub>                     | CH <sub>2</sub> C≡CCH=CH <sub>2</sub>                        | .  | **         | Va                 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | H                                                                                   | .   | 158—160    | 30       | 5,64      | 32,85   | 5,79         | 33,05              | 13,5    | 75                     |
| VI    | .                                             | .                                                           | CH <sub>2</sub> C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | .  | 141—142    | VIa                | .                                             |  |     | 192—193    | 68,1     | —         | —       | —            | —                  | 18,28   | 74,1                   |
| VII   | .                                             | CH <sub>2</sub> CH(Cl)—CH(Cl)CH <sub>3</sub>                | .                                                            | .  | 156—158    | VIIa               | .                                             | "                                                                                   | H   | 192—193    | 76,0     | 4,71      | 27,35   | 4,76         | 27,21              | 7,5     | 87                     |
| VIII* | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | CH <sub>2</sub> CH=CCH <sub>3</sub><br> <br>CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> C≡CCH=CH <sub>2</sub>                        | Cl | **         | VIIIa              | .                                             | H                                                                                   | .   | 184—185    | 72,0     | —         | —       | —            | —                  | 11,0    | 84,0                   |
| IX*   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | .                                                           | .                                                            | .  | **         | IXa                | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | "                                                                                   | .   | **         | 25,0     | —         | —       | —            | —                  | 17,4    | 84,2                   |
| X*    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | .                                                           | CH <sub>2</sub> C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | .  | 132—133    | Xa                 | .                                             |  |     | 233—235    | 74,0     | —         | —       | —            | —                  | 24,0    | 86                     |

\* Приводятся из статей [2, 3] для сравнения. \*\* Т. пл. не определена из-за гигроскопичности.

Результаты взаимодействия солей VI и XI с водной щелочью приведены в табл. 2, согласно которой по скорости образования ионного хлора соль XI в аналогичных условиях заметно уступает соли VI.

Таблица 2

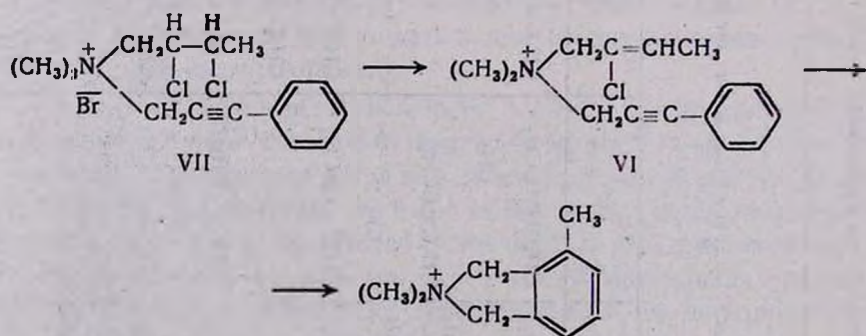
Скорость образования ионов хлора при взаимодействии с водной щелочью бромистых солей диметил(2-хлор-2-бутенил)(3-фенилпропаргил)аммония (VI) и диметил(2-хлор-2-бутенил)-(2-бутинил)аммония (XI)

| Продолжительность нагревания при 40° | Скорость образования ионов хлора, % |         |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---------|
|                                      | соль VI                             | соль XI |
| 5                                    | 15,4                                | 9,1     |
| 10                                   | 27,2                                | 16,7    |
| 15                                   | 37,7                                | 22,8    |
| 30                                   | 49,5                                | 29,9    |
| 45                                   | 65,8                                | 40,2    |

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что 2-хлор-2-бутенильная группа может участвовать в циклизации и в качестве группы аллильного типа.

На основании полученных данных пока трудно дать количественную характеристику соотношения направлений реакции (а) и (б).

Далее нами показано, что в качестве потенциальной  $\beta, \gamma$ -непредельной группы в циклизацию может быть вовлечена 2,3-дихлорбутильная группа. В результате дегидрохлорирования триалкил(2,3-дихлорбутил)аммония образуется соль триалкил(2-хлор-2-бутенил)аммония [4]. Надо полагать, что циклизация бромистого диметил(2,3-дихлорбутил)(3-фенилпропаргил)аммония (VII) также происходит через промежуточное образование соли с 2-хлор-2-бутенильной группой (VI).



Синтез исходных солей I—IV осуществлен взаимодействием диалкил(3-изопропенилпропаргил)аминов с 1,3-дихлор-2-бутеном или 1-бром-2-бутином. Соли V—VII получены взаимодействием диметил(2-хлор-2-

бутенил)- или диметил(2,3-дихлорбутил)аминов с соответствующими алкилгалогенидами.

### Экспериментальная часть

**Реакция циклизации.** В колбу, снабженную нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, промывалкой (содержащими титрованный раствор кислоты) и газометром, помещался водный раствор испытуемой соли и основания. Реакционная смесь оставлялась на определенное время при комнатной температуре или нагревалась на водяной бане. Для удаления побочных продуктов реакции смесь экстрагировалась эфиром. В водном слое определялось количество образовавшегося ионного галоида. Водный слой нейтрализовался, выпаривался досуха. Продукт циклизации извлекался абс. спиртом и перекристаллизовывался из смеси спирта с ацетоном. Эфирный экстракт реакционной смеси добавлялся к содержимому приемника и промывалок. Обратным титрованием кислоты определялось количество амина, образовавшегося в результате расщепления соли.

**Взаимодействие хлористого диметил(3-хлор-2-бутенил)(3-изопропенилпропаргил)аммония (I) с водной щелочью.** Раствор 1,24 г соли I в 2 мл воды и 3,4 мл 4,5 н едкого кали нагревался в течение 20 час. при 40°. После соответствующей обработки выделено 0,8 г кристаллического вещества, чернеющего, начиная с 262°, и не плавящегося до 350°. В ИК и УФ спектрах отсутствуют характерные поглощения как исходной, так и циклической соли.

В водном слое установлено образование 0,45 г-ат ионного галоида на 1 моль взятой соли.

Все остальные опыты проведены аналогично этому.

**Циклизация хлористого диэтил(3-хлор-2-бутенил)(3-изопропенилпропаргил)аммония (II).** Из 1,38 г соли II в 2 мл воды и 3,4 мл 4,5 н раствора едкого кали получено 0,000654 моля (11,1 %) амина с т. пл. пикрата 118°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диэтил(3-изопропенилпропаргил)амина, и 0,65 г (54,2 %) хлористого 2,2-диэтил-4,6-диметилизоиндолина с т. пл. 158—160°. Найдено %: N 6,20;  $\overline{\text{Cl}}$  17,20.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NCl}$ . Вычислено %: N 6,70;  $\overline{\text{Cl}}$  17,40. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1600, 690. УФ спектр: 265 нм.

В водном слое наблюдалось образование 0,748 г-ат ионного хлора на 1 моль взятой соли.

**Циклизация бромистого диметил(2-бутинил)(3-изопропенилпропаргил)аммония (III).** Из 2,56 г соли III в 4 мл воды и 0,74 мл 4,5 н раствора едкого кали получено 0,00035 моля (3,5 %) амина и 2 г (78,1 %) бромистого 2,2,4,6-тетраметилизоиндолина с т. пл. 152—153°. Найдено %: N 5,20;  $\overline{\text{Br}}$  31,05.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NBr}$ . Вычислено %: N 5,60;  $\overline{\text{Br}}$  31,20. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1600, 700. УФ спектр: 265 нм.

*Циклизация бромистого диэтил(2-бутирил)(изопропенилпропаргил)-аммония (IV).* Из 2,84 г соли IV в 4 мл воды и 0,74 мл 4,5 н раствора едкого кали получено 0,0001794 моля (1,8 %) амина и 2,4 г (84,5 %) бромистого 2,2-диэтил-4,6-диметилизоиндолинния с т. пл. 161—162°. Найденно %: N 4,70; Br 27,50.  $C_{14}H_{22}NBr$ . Вычислено %: N 4,90; Br 27,90. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1600, 760. УФ спектр: 265 нм.

*Циклизация бромистого диметил(2-хлор-2-бутирил)(3-винилпропаргил)аммония (V).* Из 2,8 г соли V в 4 мл воды и 7 мл 3,7 н раствора едкого кали получено 0,00135 молей (13,5 %) амина с т. пл. пикрата 87°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил(3-винилпропаргил)аминa, и 0,73 г (30 %) бромистого 2,2,4-триметилизоиндолинния с т. пл. 158—160°, не дающего депрессии температуры плавления с известным образцом [2].

В водном слое установлено образование 0,75 г-ат ионного хлора на 1 моль взятой соли.

*Циклизация бромистого диметил(2-хлор-2-бутирил)(3-фенилпропаргил)аммония (VI).* Из 3 г соли VI в 19 мл воды и 3 мл 6,2 н раствора едкого кали получено 0,001664 моля (18,28 %) амина с т. пл. пикрата 115—116°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил(3-фенилпропаргил)аминa, и 1,8 г (68,1 %) бромистого 2,2,4-триметил-5,6-бензизоиндолинния с т. пл. 192—193°, который не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [2].

*Циклизация бромистого диметил(2,3-дихлорбутил)(3-фенилпропаргил)аммония (VII).* Из 2 г соли VII в 12 мл воды, 4 мл спирта и 3 мл 6 н раствора едкого кали получено 0,0004085 моля (7,5 %) амина с т. пл. пикрата 115—116°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил(3-фенилпропаргил)аминa, и 1,2 г (76 %) бромистого 2,2,4-триметил-5,6-бензизоиндолинния с т. пл. 192—193°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом продукта циклизации из предыдущего опыта и с известным образцом [2].

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

### CIV. ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ԴԵՄԱՑԻԱ

Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ԴԻՐԳՈՐՅԱՆ, Տ. Լ. ԴԱԶԻՆԱ, Ռ. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է շորրորդային ամոնիումային աղերի ցիկլացմանը, որոնք ենինային խմբերի հետ մեկտեղ պարունակում են 2-բութինիլ, 3-քլոր-2-բութենիլ կամ 2-քլոր-2-բութենիլ խմբեր, Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում, Ինչպես երևում է նրանից, I աղը քրային հիմքի ազդեցության տակ ենթարկվում է պոլիմերացման, իսկ նրա դիէթիլ անալոգը նույն պայմաններում առաջացնում է ցիկլիկ պրոդուկտ 54% ելքով, Նրբ 3-իզոպրոպենիլպրոպարգիլ խումբը գուցակցված է բութենիլ խմբի հետ, ապա

և դիմեթիլ (III), դիէթիլ (IV) առաջնությունները նույնպես բարձր ելքերով բերում են ցիկլիկ պրոդուկտների գոյացմանը: Ցույց են տրվել, որ երբ 2-բուտ-2-բութենիլ խումբը դուրսացված է 3-վինիլպրոպարգիլ խմբի հետ (V), ապա ցիկլիկ պրոդուկտները ստացվում են ցածր ելքով (30%): Իսկ եթե այդ խումբը դուրսացված է 3-ֆենիլպրոպարգիլ խմբի հետ, ապա ցիկլիկ պրոդուկտի ելքը բարձրանում է մինչև 68%: Ցույց է տրված, որ բարձր ելքով ցիկլացման է ենթարկվում նաև VII աղը:

Ուսումնասիրվել են նաև VI և XI աղերի դեհիդրոբուրացման ռեակցիաների արագությունները: Արդյունքները բերված են II աղյուսակում: Բերված տվյալների համաձայն, XI աղի դեհիդրոբուրացման ռեակցիան ի տարբերություն VI աղի դնում է անհամեմատ արագ: Այնուհետև ստացված տվյալները հաստատում են, որ VI աղը կարող է մասնակցել ցիկլացման ռեակցիային, որպես ալիլային տիպի խումբ:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CIV. THE CYCLIZATION REACTION

S. T. KOCHARIAN, J. V. GRIGORIAN, T. L. RAZINA, V. S. VOSKANIAN  
and A. T. BABAYAN

The cyclization of ammonium salts containing 2-butyryl, 3-chloro-2-butenyl or 2-chloro-2-butenyl groups together with 3-alkenyl(aryl) propargylic ones. The ability of the former to participate directly in the cyclization with subsequent dehydrochlorination of the cyclization product has been confirmed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, 51, 227 (1970).
2. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
3. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, ДАН Арм. ССР (в печати)

# СИНТЕЗ $\alpha$ -АЛКИЛ(АРИЛ)-N-( $\omega$ -АМИНОТЕТРАМЕТИЛ)- $\gamma$ -ВАЛЕРОЛАКТАМОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ БИС-ЛАКТАМОВ

С. В. АРАКЕЛЯН, С. М. АКОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

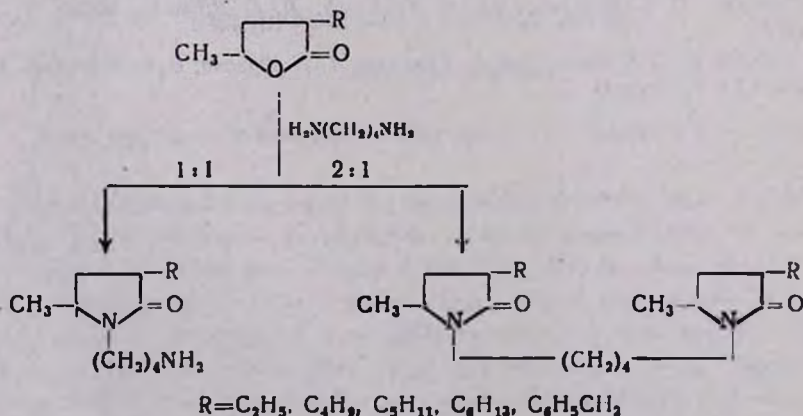
Поступило 28 IX 1973

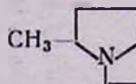
Взаимодействием  $\alpha$ -алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактонов с тетраметилендиаминном получены  $\alpha$ -алкил(арил)-N-( $\omega$ -аминотетраметил)- $\gamma$ -валеролактамы и 1,4-бутан-N,N'-бис-алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактамы.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

Известно, что пятичленные лактоны реагируют с диаминами с образованием в зависимости от условий реакции моно- или бис-лактамов [1—3].

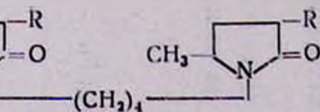
Настоящая работа посвящена синтезу новых  $\alpha$ -алкил(арил)-N-( $\omega$ -аминотетраметил)- $\gamma$ -валеролактамов и 1,4-бутан-N,N'-бис-алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактамов. В качестве исходных веществ использовались ранее нами синтезированные  $\alpha$ -алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактоны [4] и тетраметилендиамин. Синтез моно- и бис-лактамов проводился в среде кипящего абсолютного толуола при соотношении реагентов 1:1 и 1:2 и времени реагирования 9—11 час. Строение полученных бис-лактамов доказано вопречным синтезом.  $\alpha$ -Гексил-N-( $\omega$ -аминотетраметил)- $\gamma$ -валеролактама ( $R=C_6H_{13}$ ) взаимодействием с  $\alpha$ -гексил- $\gamma$ -валеролактоном переведен в 1,4-бутан-N,N'-бис- $\alpha$ -гексил- $\gamma$ -валеролактама. Идентичность полученных бис-лактамов показана с помощью ИК спектров, отсутствием депрессии температуры плавления и величинами  $R_f$ .



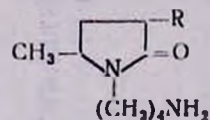


| R            | Выход, % | Т. пл.,<br>°С | Растворитель<br>при перекристаллизации |
|--------------|----------|---------------|----------------------------------------|
| $C_3H_5$     | 97,4     | 88—90         | петр. эфир + ацетон                    |
| $C_4H_9$     | 73,1     | 120—121       | ацетон + диоксан                       |
| $C_5H_{11}$  | 71,8     | 116           | ацетон                                 |
| $C_6H_{13}$  | 73,2     | 123—124       | диоксан                                |
| $C_6H_5CH_2$ | 72,1     | 147           | ацетон                                 |

|              |      |         |                 |
|--------------|------|---------|-----------------|
| $C_4H_9$     | 72,5 | 112     | ацетон          |
| $C_5H_{11}$  | 88,6 | 103—105 | диоксан         |
| $C_6H_{13}$  | 83,3 | 113—115 | диоксан         |
| $C_6H_5CH_2$ | 75,8 | 136—137 | бензол + ацетон |



| R <sub>f</sub> | Элюент                                              | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|----------------|-----------------------------------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                |                                                     | C              |                | H            |                | N            |                |
|                |                                                     | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| 0,58           | Дис. вода—и бутанол—<br>лед. уксусная к-та<br>4:1:1 | 64,11          | 63,95          | 10,27        | 10,38          | 10,3         | 9,99           |
| 0,60           | "                                                   | 71,98          | 72,52          | 10,20        | 10,96          | 7,72         | 7,68           |
| 0,59           | "                                                   | 73,16          | 73,49          | 10,89        | 11,22          | 7,57         | 7,14           |
| 0,62           | "                                                   | 74,35          | 74,28          | 11,24        | 11,43          | 6,58         | 6,67           |
| 0,57           | "                                                   | 77,56          | 77,78          | 8,21         | 8,33           | 6,42         | 6,48           |



|      |                                                                     |       |       |       |       |       |       |
|------|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,65 | Дис. вода—и бутанол—<br>лед. уксусная к-та<br>80 мл + 40 мл + 25 мл | 67,38 | 67,11 | 11,13 | 11,32 | 13,35 | 13,14 |
| 0,61 | "                                                                   | 69,66 | 70,00 | 11,54 | 11,66 | 12,30 | 12,66 |
| 0,63 | "                                                                   | 71,02 | 70,86 | 11,79 | 11,81 | 11,31 | 11,02 |
| 0,60 | "                                                                   | 73,95 | 73,84 | 9,12  | 9,23  | 10,54 | 10,76 |

В ИК спектрах полученных моно- и бис-лактамов найдены характерные частоты в области  $1660\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ , приписываемые карбонильной группе лактамного кольца. Индивидуальность моно- и бис-лактамов контролировалась с помощью ТСХ, а исходных лактонов—ГЖХ\*.

### Экспериментальная часть

1.  $\alpha$ -Алкил(арил)-N-( $\omega$ -аминотетраметил)- $\gamma$ -валеролактамы. Смесь 30 мл абс. толуола, 0,01 моля тетраметилендиамина и 0,01 моля  $\alpha$ -алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактона нагревалась до прекращения выделения воды.

После отгонки толуола под уменьшенным давлением кристаллический остаток отфильтровывался (табл. II).

2. 1,4-Бутан-N,N'-бис- $\alpha$ -алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактамы. Смесь 40 мл абс. толуола, 0,01 моля тетраметилендиамина и 0,02 моля  $\alpha$ -алкил(арил)- $\gamma$ -валеролактона нагревалась до прекращения выделения воды. После отгонки растворителя под уменьшенным давлением кристаллический остаток отфильтровывался.

3. 1,4-Бутан-N,N'-бис- $\alpha$ -гексил- $\gamma$ -валеролактамы. Условия опыта те же, что и в 1. Найдено %: С 74,3%; Н 11,27%, N 6,49%. R<sub>f</sub> на окиси алюминия—0,62.

$\alpha$ -ԱԼԿԻԼ (ԱՐԻԼ)-N (ω-ԱՄԻՆՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ)-γ-ՎԱԼԵՐՈԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ  
ԵՎ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ԲԻՍ-ԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Վ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Յույժ է տրված, որ  $\alpha$ -ալկիլ(արիլ)- $\gamma$ -վալերոլակտոնները տետրամեթիլեն-դիամինի հետ փոխազդելիս, 1:1 և 2:1 հարաբերությամբ ընկնելով, բացարձակ տոլուոլի միջավայրում առաջացնում են  $\alpha$ -ալկիլ(արիլ)-N-ամինոտետրամեթիլ- $\gamma$ -վալերոլակտամներ և 1,4-բուտան-N,N'-ալկիլ(արիլ)- $\gamma$ -վալերոլակտամներ:

### SYNTHESIS OF $\alpha$ -ALKYL(ARYL)-N-( $\omega$ -AMINOTETRAMETHYL)- $\gamma$ -VALEROLACTAMS AND *bis*-LACTAMS

S. V. ARAKELIAN, S. M. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

It has been shown that interaction of  $\alpha$ -alkyl(aryl)- $\gamma$ -valerolactams with tetramethylenediamine produces  $\alpha$ -alkyl(aryl)-N-( $\omega$ -tetramethyl)- $\gamma$ -valerolactams and 1,4-bytane-N,N'-bis- $\alpha$ -alkyl(aryl)- $\gamma$ -valerolactams.

\* В качестве набивки использовался хемосорб 0,25—0,35 мм, содержащий 5% ПЭА-400, т. колонки 17—195°C, размер колонки 2000×3 мм, скорость He—60 мл/мин., время анализа 5—8 мин., количество пробы 3—4 мкл.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Repe und mittarheltern*, Lieb. Ann., 596, 176 (1955).
2. Г. Б. Арсисян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 390 (1970)
3. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 335, (1972)
4. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 122, (1972).

# АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

Э. А. ГРИГОРЯН, Г. Г. СУКИАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

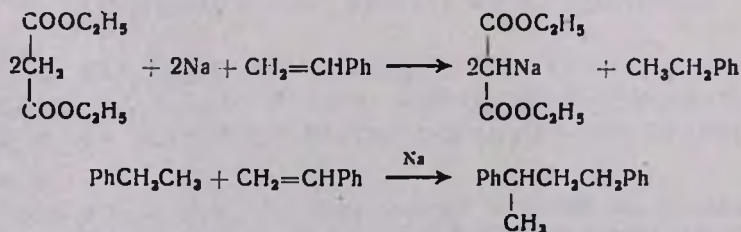
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 XII 1973

Изучено С-алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона стиролом в присутствии каталитических количеств металлического натрия. Показано, что в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты различной степени алкилирования. Предложена схема образования продуктов ди- и триалкилирования, включающая внутримолекулярное протонирование по четырехчленному циклическому механизму.

Табл. 2, библи. ссылки 6.

Нами было показано [1—4], что первичные, вторичные алифатические и гетероциклические амины, а также имины альдегидов и кетонов подвергаются N- и С-алкилированию 1,3-диеновыми углеводородами и активированными олефинами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов. В продолжение этих исследований изучена реакция С-алкилирования производных карбоновых кислот стиролом в присутствии натрия. Т. к. эфиры малоновой кислоты при взаимодействии с алкоголями натрия образуют соответствующие карбанионы, то предполагалось, что при взаимодействии их со стиролом будет иметь место С-алкилирование. Оказалось, что реакция присоединения стирила к малоновому эфиру в присутствии каталитических количеств натрия не имеет места даже при нагревании реакционной смеси в течение 20 час. при 120—130°. Продукты присоединения не образуются также при использовании эквимольного количества натрия. При этом в небольших количествах получается 1,3-дифенилбутан, образование которого можно представить схемой

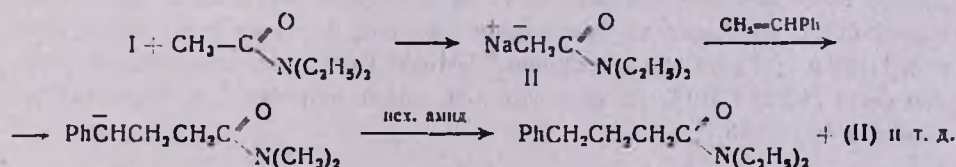
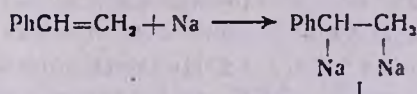


Можно было полагать, что при переходе к эфирам одноосновных карбоновых кислот активность промежуточно образующихся карбанионов будет достаточна для осуществления алкилирования. Оказалось, что при взаимодействии амилового эфира уксусной кислоты со стиролом при 100—120° в течение 10—15 час. продукт алкилирования получается лишь с 2—3% выходом.

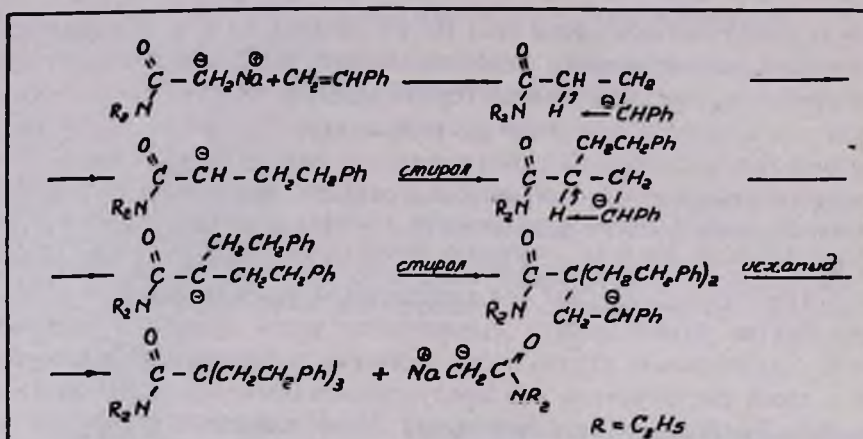
В ряду  $\text{RCOCl}$ ,  $\text{RCOOCOR}$ ,  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{RCOOR}$ ,  $\text{RCONH}_2$  и  $\text{RCOO-}$  реакционная способность соответствующих карбанионов  $\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{X} \end{smallmatrix}$

должна увеличиваться слева направо [5]. Исходя из этих соображений, в реакциях алкилирования необходимо было использовать либо соли карбоновых кислот, либо амиды. Взаимодействие ацетата натрия со стиролом как в бензоле, так и без растворителя не привело к положительным результатам. По всей вероятности, это можно было объяснить нерастворимостью ацетата натрия как в стироле, так и в смеси бензол—стирол. Реакция же *N,N*-диэтиламида и *N*-метилпирролидона со стиролом протекает экзотермично и практически заканчивается за 10—15 мин. При осуществлении реакции без растворителя температура реакционной смеси быстро поднимается и значительная часть стирола полимеризуется. Сравнительно гладко и без побочных процессов протекает реакция в среде растворителя и в присутствии ингибитора полимеризации неозона «Д». В результате получается смесь продуктов различной степени алкилирования. Данные приведены в табл. 1, из которой видно, что при мольном соотношении реагентов 1:1 (опыты 1, 2, 3, 10) наряду с моноалкилированным продуктом реакции получают также ди- и триалкилированные продукты. Аналогично протекает реакция и при приквашивании эквимольного количества стирола к предварительно нагретой до 80° смеси амида и натрия. Более избирательное течение реакции наблюдается в случае проведения опыта без нагревания. При этом выход моноалкилированного продукта составляет 67%, а триалкилированный продукт вовсе не образуется. Как и следовало ожидать, с увеличением мольной доли стирола увеличиваются выходы ди- и триалкилированных продуктов (опыты 5, 7, 8).

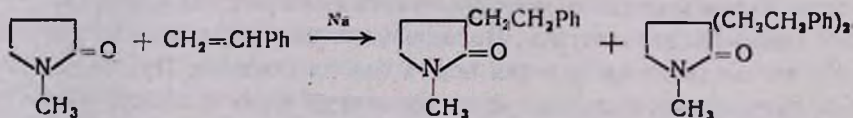
На основании полученных данных, а также из соображений по механизму алкилирования аминов, альдиминов и кетиминов в присутствии щелочных металлов [2—4] алкилирование производных кислот стиролом можно представить схемой



Образование ди- и триалкилированных продуктов можно было представить аналогичной схемой. Однако отдельными опытами было показано, что готовые моноалкилированные продукты реакции далее в принятых условиях не подвергаются алкилированию стиролом. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что в условиях реакции имеет место внутримолекулярное протонирование промежуточно образовавшегося карбаниона по четырехчленному циклическому механизму, приводящее к более стабильному карбаниону:



Нами изучено и алкилирование N-метилпирролидона стиролом. Показано, что в этом случае гладко образуются соответствующие моно- и диалкилированные продукты:



### Экспериментальная часть

*Общее описание алкилирования производных кислот стиролом.* Смесь 0,1 моля N,N-диэтилацетамида или N-метилпирролидона, 0,05—0,3 моля стирола, 0,2 г металлического натрия, 40—100 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» при перемешивании кипятилась 2—6 час. После отгонки растворителя продукты реакции перегонялись под вакуумом.

Данные приведены в табл. 1 и 2. Индивидуальность полученных продуктов показана при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (д/х), (проявитель—металлический йод, растворитель—эфир: бензол, 1:12) и ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза ПДЭГС 10% на хроматоне-Н, длина колонки 2 м, температура колонки 160—180°).

Взаимодействие диэтилового эфира малоновой кислоты со стиролом в присутствии натрия. Смесь 40 г (0,25 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты, 78 г (0,75 моля) стирола, 5,75 г (0,25 моля) металлического натрия в 80 мл бензола кипятилась при перемешивании 16—17 час. После нейтрализации натрия смесь экстрагирована эфиром и высушена над  $MgSO_4$ . Перегонкой получено: 40,7 г (0,39 моля, 52,1%) стирола с т. кип. 40—45° (20 мм),  $n_D^{20}$  1,5450; 20,6 г (0,128 моля, 51,5%) диэтилового эфира малоновой кислоты с т. кип. 94—96 (18 мм),  $n_D^{20}$  1,4362 и 14,5 г (0,07 моля, 27,6%) 1,3-дифенилбутана, т. кип. 140—143° (3 мм),  $n_D^{20}$  1,5518 [6].

Таблица 1

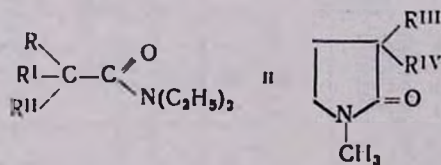
Алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона стиролом в бензоле при 78°

| № опыта | Исходный амин             | Соотн. амида к стиролу, моли | Кол-во бензола, мл | Время взаимодействия, час | Продукты реакции, выход, % |                  |                   |
|---------|---------------------------|------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|
|         |                           |                              |                    |                           | моноалкилированный         | диалкилированный | триалкилированный |
| 1       | <chem>CC(C)N(CC)CC</chem> | 1:1                          | 60                 | 2                         | 40                         | 24               | 23                |
| 2       | •                         | 1:1                          | 60                 | 3,5                       | 39                         | 36               | 18                |
| 3*      | •                         | 1:1                          | —                  | 0,5                       | 27,1                       | 43,1             | 21,4              |
| 4**     | •                         | 1:1                          | 50                 | 6                         | 67                         | 29               | —                 |
| 5*      | •                         | 1:2                          | 70                 | 6                         | 17,5                       | 40,5             | 6,7               |
| 6**     | •                         | 1:2                          | 50                 | 6                         | 50,3                       | 39,6             | 10                |
| 7       | •                         | 1:3                          | 100                | 4                         | 10                         | 40,6             | 33,4              |
| 8*      | •                         | 1:3                          | 50                 | 2,5                       | 6,8                        | 20,5             | 47                |
| 9*      | •                         | 2:1                          | 45                 | 2,5                       | 28,9                       | 30,3             | 38                |
| 10      | <chem>CN1CCCC1=O</chem>   | 1:1                          | 50                 | 3                         | 33,5                       | 34,3             | —                 |
| 11*     | •                         | 1:1                          | 50                 | 6                         | 40                         | 33,3             | —                 |
| 12      | •                         | 1:2                          | 60                 | 6                         | 9,2                        | 40               | —                 |
| 13      | •                         | 2:1                          | 50                 | 3                         | 34,2                       | 58,2             | —                 |
| 14      | •                         | 2:1                          | 130                | 3                         | 37,2                       | 29,1             | —                 |

\* Реакция проводилась в условиях прикапывания стирола к смеси.

\*\* Реакция проводилась без нагревания.

Таблица 2



| R                                  | RI                                 | RII                                | RIII                               | RIV                                | Т. кип.,<br>°C/мм | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | А н а л и з, % |      |      |                   |      |      |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|------|------|-------------------|------|------|
|                                    |                                    |                                    |                                    |                                    |                   |                              |                              | най д е н о    |      |      | в ы ч и с л е н о |      |      |
|                                    |                                    |                                    |                                    |                                    |                   |                              |                              | C              | H    | N    | C                 | H    | N    |
| H                                  | H                                  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph | —                                  | —                                  | 133—135/2         | 1,0056                       | 1,5211                       | 76,80          | 9,65 | 6,41 | 76,00             | 9,40 | 6,40 |
| H                                  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ph | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ph | —                                  | —                                  | 204—206/2         | 1,0330                       | 1,5472                       | 81,97          | 9,10 | 4,40 | 81,70             | 8,90 | 4,40 |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ph | —                                  | —                                  | 248—250/2         | 1,0414                       | 1,5620                       | 84,46          | 8,64 | 3,42 | 84,30             | 8,60 | 3,28 |
| —                                  | —                                  | —                                  | H                                  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph | 160—162/2         | 1,0755                       | 1,5380                       | 75,14          | 8,19 | 7,10 | 74,60             | 8,37 | 6,90 |
| —                                  | —                                  | —                                  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ph | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph | 210—212/2         | —                            | —                            | 82,30          | 8,90 | 4,61 | 82,08             | 8,31 | 4,56 |

ԹԹՈՒՆՆՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆՆՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ  
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Դ. Դ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N,N-դիալկիլացետամիդի և N-մեթիլպիրրոլիդոնի C-ալկիլումը ստիրոլով կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից ստացվում են տարբեր աստիճանի ալկիլված պրոդուկտներ: Առաջարկված է դի- և տրիալկիլված պրոդուկտների առաջացման սխեմա, համաձայն որի պրոցեսում տեղի ունի ներմոլեկուլյար պրոտոնացում՝ շորսանդամանի ցիկլիկ անցումով:

THE ALKYLATION OF ACID DERIVATIVES WITH STYRENE  
IN THE PRESENCE OF SODIUM

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

The C-alkylation of N,N-dialkylacetamide and N-methylpyrrolidone has been investigated in the presence of catalytic amounts of metallic sodium. It has been shown that various alkylation products are obtained depending upon the reaction conditions. A reaction scheme is put forward to explain the formation of di- and trialkyl products, suggesting an intramolecular protonation process involving a four-membered ring mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Ջ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
2. Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Ա. Շ. Կազարյան, Ջ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Դ. Բաբայան, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
3. Ա. Շ. Կազարյան, Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
4. Ջ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Շ. Կազարյան, Կ. Շ. Լուսարյան, Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Арм. хим. ж. 27, 304 (1974).
5. Կ. Քայթ, Курс физической органической химии, Изд. «Мир», стр. 398, 1972.
6. H. Stobbe, G. Posnjak, Анн., 1909, 371, 287.

# СИНТЕЗ АЛЬДЕГИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРИЛЬНЫЕ И ЦИКЛОАЛКИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩИХ НИТРИЛОВ

Э. А. МАРКАРЯН, А. С. АДЖИБЕКЯН и С. Г. КАРАГЕЗЯН

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

Поступило 31 VII 1973

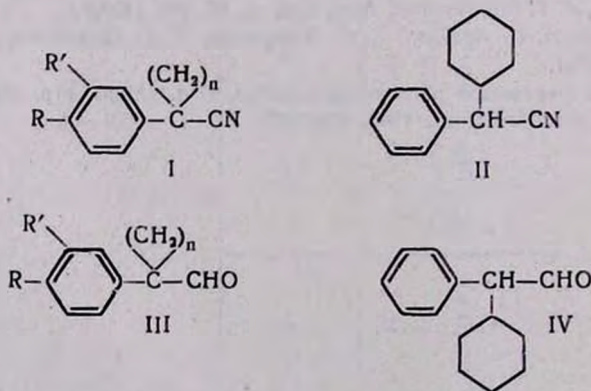
Получены 1-фенил-, 1-(4-метоксифенил)-, 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан и циклогексанкарбальдегиды, их изоникотинилгидразоны и тиосемикарбазоны.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Сочетание ароматической и циклоалкильной групп является структурной основой ряда биологически активных соединений [1]. При получении подобных веществ обычно исходят из соответствующих нитрилов (I, II) [2] через кислоты и амины [3,4].

В литературе имеются многостадийные методы получения альдегидов (III, R=H, n=4,5 и IV) со сравнительно низкими выходами через ацилазиридины [5], оксазины [6], хлорангидриды [7]. Среди других методов получения альдегидов с использованием нитрилов, на наш взгляд, заслуживал внимания метод Стефана, позволяющий непосредственно превращать нитрилы в альдегиды [8].

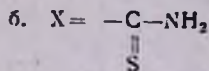
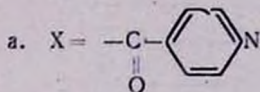
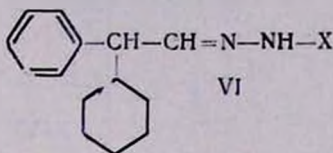
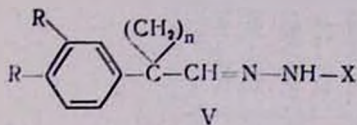
Попытки получения альдегидов восстановлением по Розенмунду из хлорангидридов соответствующих арилциклоалканкарбоновых кислот, синтезируемых в свою очередь из нитрилов I и II, не увенчались успехом.



R=H, OCH<sub>3</sub>; R'=H, OCH<sub>3</sub>; n=4, 5.

Альдегиды III, IV получены с хорошими выходами восстановлением нитрилов I и II хлорным оловом в растворе этилацетата и последующим гидролизом альдиминового комплекса. ИК спектры показывали наличие карбонильной группы (поглощение в области  $1730\text{ см}^{-1}$ ).

Помимо 2,4-динитрофенилгидразонов (табл. I), синтезированы также изоникотиноилгидразоны (Va, VIa) и тиосемикарбазоны (Vб, VIб).



Изучалось противотуберкулезное действие синтезированных изоникотиноилгидразонов и тиосемикарбазонов на двух лабораторных штаммах ( $H_{37}R_v$ , БЦЖ), одном, выделенном из мокроты больного (Id), и двух атипичных штаммах микробактерий (табл. 2). Исследования проводились на жидкой синтетической среде Сотона и твердой яичной среде Герольда. Все изоникотиноилгидразоны активны. Наиболее активен изоникотиноилгидразон 1-(3,4-диметоксифенил)-1-циклопентанкарбальдегида, содержащий в ароматическом ядре две метоксигруппы (табл. 2). Удлинение альдегидной цепочки на одну метиленовую группу несколько уменьшает активность по отношению к атипичным штаммам.

Изменения в правой части молекулы полностью лишают соединения противотуберкулезной активности.

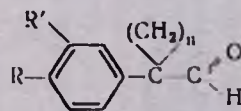
### Экспериментальная часть

Чистота веществ проверена ТСХ. ИК спектры сняты на приборе UR-10, т. пл. определены на микронагревательном столике «Боетнус».

**1-Фенил-1-циклопентанкарбальдегид.** К 34,2 г (0,2 моля) нитрила 1-фенил-1-циклопентанкарбоновой кислоты в 100 мл этилацетата, насыщенного хлористым водородом при  $0^\circ$  в течение 7 час., добавлено 41,6 г (0,22 моля) безводного хлористого олова и пропущен хлористый водород при  $-10^\circ$  в течение 24 час. Образующийся комплекс постепенно осаждался. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и гидролизовался нагреванием с 50 мл воды на кипящей водяной бане. Эфирный экстракт промывался 5% раствором едкого натра, водой, высушивался над серпнокислым натрием и перегонялся в вакууме. Аналогично получены остальные альдегиды. ТСХ на окиси алюминия II степени активности с подвижной фазой бензол-петролейный эфир (1:3) выявила для всех альдегидов одно пятно. Выходы и константы синтезированных альдегидов приведены в табл. I.

**2-Фенил-2-циклогексилацетальдегид.** Выход 65,3%, т. кип  $108-110^\circ/0,5\text{ мм}$ ,  $d_4^{20}$  1,0114;  $n_D^{20}$  1,5319.  $M_{R_D}$  найдено 61,97, вычислено

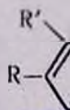
Таблица 1



| R'                | R                 | n | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | А н а л и з, % |                |              |                | R <sub>f</sub> | 2,4-Динитрофенилгидразон |              |                |
|-------------------|-------------------|---|----------|-------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------------------|--------------|----------------|
|                   |                   |   |          |                   |                              |                              | C              |                | H            |                |                | т. пл.,<br>°C            | анализ, %    |                |
|                   |                   |   |          |                   |                              |                              | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |                |                          | N            |                |
|                   |                   |   |          |                   |                              |                              |                |                |              |                |                |                          | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| H                 | H                 | 4 | 65,5*    | 90—92/0,1         | 1,5352                       | 1,0453                       | 82,50          | 82,71          | 8,03         | 8,09           | 0,58           | 163—164                  | 16,03        | 15,70          |
| H                 | CH <sub>3</sub> O | 4 | 77,3     | 115—117/0,1       | 1,5388                       | 1,0733                       | 76,00          | 76,47          | 8,08         | 7,88           | 0,40           | 139—140                  | 14,60        | 14,57          |
| H                 | H                 | 5 | 55,0**   | 89—90/0,5         | 1,5398                       | 1,0360                       | 82,37          | 82,87          | 8,67         | 8,58           | 0,58           | 200—201                  | 14,90        | 15,20          |
| H                 | CH <sub>3</sub> O | 5 | 46,8     | 105—107/0,5       | 1,5411                       | 1,0875                       | 77,12          | 77,02          | 8,11         | 8,31           | 0,45           | 135—136                  | 14,10        | 14,15          |
| CH <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> O | 4 | 50,0     | 145—147/0,8       | 1,5498                       | 1,1397                       | 71,58          | 71,75          | 7,41         | 7,74           | 0,60           | 155—158                  | 13,70        | 13,50          |

\* В литературе [5] выход 55%, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 164—165°.

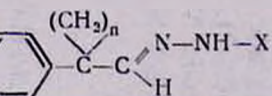
\*\* Там же, выход 50%, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 197—198°.



| R                 | R'                | n | X                                  | Выход, % | Т. пл., °C |
|-------------------|-------------------|---|------------------------------------|----------|------------|
| H                 | H                 | 4 | OC—C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N | 64,0     | 186—187    |
| H                 | CH <sub>3</sub> O | 4 | OC—C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N | 46,8     | 60—61      |
| H                 | H                 | 5 | OC—C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N | 57,8     | 155—156    |
| H                 | CH <sub>3</sub> O | 5 | OC—C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N | 51,5     | 164—165    |
| CH <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> O | 4 | OC—C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N | 57,1     | 98—100     |
| H                 | H                 | 4 | CSNH <sub>2</sub>                  | 65,6     | 126—128    |
| H                 | CH <sub>3</sub> O | 4 | CSNH <sub>2</sub>                  | 44,4     | 131—133    |
| H                 | H                 | 5 | CSHH <sub>2</sub>                  | 53,9     | 165—166    |
| H                 | CH <sub>3</sub> O | 5 | CSNH <sub>2</sub>                  | 40,8     | масло*     |
| CH <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> O | 4 | CSNH <sub>2</sub>                  | 66,6     | 175—177    |

\* Т. пл. гидрохлорида 127—129°.

Таблица 2



| А н а л и з, % |                |         |                | Бактериостатическая концентрация<br>in vitro, γ/мл |     |     |                        |                 |
|----------------|----------------|---------|----------------|----------------------------------------------------|-----|-----|------------------------|-----------------|
| N              |                | S       |                | H <sub>37</sub> Rv                                 | БЦЖ | Id  | Fortitum<br>(lousanal) | Smegma<br>S № 7 |
| найдено        | вычис-<br>лено | найдено | вычис-<br>лено |                                                    |     |     |                        |                 |
| 14,05          | 14,39          | —       | —              | 1                                                  | 1   | 2   | 16,5                   | 33              |
| 13,60          | 12,99          | —       | —              | 1                                                  | 1   | 1   | 125                    | 125             |
| 13,90          | 13,66          | —       | —              | 1                                                  | 1   | 2   | 33                     | 66              |
| 12,52          | 12,60          | —       | —              | 1                                                  | 1   | 1   | 125                    | 250             |
| 11,70          | 11,88          | —       | —              | 0,5                                                | 1   | 0,5 | 16,5                   | 33              |
| 17,44          | 16,92          | 13,57   | 12,95          | 100                                                | 100 | 100 | 1000                   | 1000            |
| 15,40          | 15,59          | 11,76   | 11,56          | 100                                                | 100 | 100 | 1000                   | 1000            |
| 16,00          | 16,08          | 12,00   | 12,29          | 100                                                | 100 | 100 | 1000                   | 1000            |
| 14,20          | 14,27          | 10,50   | 10,87          | 250                                                | 250 | 250 | 125                    | 66              |
| 13,47          | 14,10          | 10,28   | 10,43          | 100                                                | 100 | 100 | 1000                   | 1000            |

61,06. Найдено %: С 83,67; Н 8,02.  $C_{14}H_{18}O$ . Вычислено %: С 83,12; Н 8,97.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 166—167°C. Найдено %: N 14,72.  $C_{20}H_{22}N_4O_4$ . Вычислено %: N 14,64.

*Изоникотиноилгидразон 1-фенил-1-циклопентанкарбальдегида.* Смесь 1,7 г (0,01 моля) 1-фенил-1-циклопентанкарбальдегида в 50 мл абс. спирта и 1,35 г (0,01 моля) гидразида изоникотиновой кислоты в 50 мл абс. спирта кипятилась 6 час. Образующиеся кристаллы были отфильтрованы, перекристаллизованы из абс. спирта. Остальные гидразоны получены аналогично (табл. 2).

*Изоникотиноилгидразон 2-фенил-2-циклогексилацетальдегида.* Т. пл. 153—154°. Выход 59,4%. Найдено %: N 13,32.  $C_{20}H_{23}N_3O$ . Вычислено %: N 13,09.

*Тиосемикарбазон 1-фенил-1-циклопентанкарбальдегида.* Теплые растворы 1,7 г (0,01 моля) 1-фенил-1-циклопентанкарбальдегида в 15 мл этилового спирта и 1,4 г (0,015 моля) солянокислого тиосемикарбазида в 15 мл воды смешивались и кипятились 3 часа. После отгонки растворителя образующийся осадок перекристаллизовывался из абс. метанола. Остальные тиосемикарбазоны получены аналогично (табл. 2).

*Тиосемикарбазон 2-фенил-2-циклогексилацетальдегида.* Т. пл. 172—174°. Выход 62,0%. Найдено %: N 15,42; S 11,36.  $C_{15}H_{21}N_3S$ . Вычислено %: N 15,25; S 11,61.

### ԱՐԻԼ ԵՎ ԳԻԿԼՈԱԿԻԼ ԽՄՐԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ՆԻՏՐՈԼՆԵՐԻՑ

Է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ՀԱԶԻԲԵԿՅԱՆ և Ս. Գ. ՂԱՐԱԳԵԶՅԱՆ

Ստեֆանի ռեակցիայով սինթեզված են 1-ֆենիլ, 1-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-1-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)ցիկլոպենտան և ցիկլոհեքսան կարբալդեհիդներ, ինչպես նաև 2-ֆենիլ-2-ցիկլոհեքսիլացետալդեհիդ համապատասխան նիտրիլներին: Ստացված են նաև նրանց իզոնիկոտինոլ հիդրազիդոհիդրազոնները և թիոսեմիկարբազոնները:

### SYNTHESIS OF ALDEHYDES CONTAINING ARYL, CYCLOALKYL FRAGMENTS FROM THE CORRESPONDING NITRILES

E. A. MARKARIAN, A. S. HAJIBEKIAN and S. G. GHARAGEZIAN

1-Phenyl-, 1-(4-methoxyphenyl)-, 1-(3,4-dimethoxyphenyl)cyclopentane and cyclohexane carboaldehydes, as well as 2-phenyl-2-cyclohexyl acetaldehyde have been synthesised from the corresponding nitriles according to Stephen's reaction and their isonicotinoyl hydrazido-hydrazones and thiosemicarbazones have been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, Изд. «Медицина», М., 1967, т. 1, стр. 214.
2. J. W. Wilt, B. H. Phillip, J. Org. Chem., 24, 619 (1959).
3. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, ХГС, 1971, 637.
4. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, ХГС, 1973, 679.
5. J. Crouzet, L. Giral, Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 4842 (1968); J. W. Wilt, J. M. Kosturik, J. Org. Chem., 30, 1052 (1965).
6. F. C. Michael, M. Q. Ray, Org. Prep. Proceed., 1 (3), 193 (1969); [C. A., 71, 70550u (1969)].
7. Е. Д. Венус-Данилова, А. Н. Большухин, ЖОХ, 7, 2827 (1967).
8. T. Stephen, H. Stephen, J. Chem. Soc., 1959, 4695.

# ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

## V. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ 4(5)-АРИЛИМИДАЗОЛОВ

М. А. ИРАДЯН, А. Г. ТОРОСЯН и **А. А. АРОЯН**

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

Поступило 22 II 1974

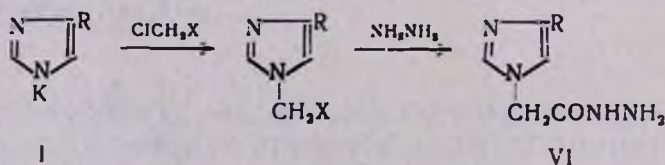
Исследована реакция калиевых солей 4(5)-арилимидазолов с дихлорэтаном, этиленхлоргидрином, эфиром и амидом монохлоруксусной кислоты. Разработаны оптимальные условия получения соответствующих N-замещенных имидазолов.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Физиологическая активность производных имидазола в значительной степени предопределяется природой заместителей. В зависимости от последних имидазолы могут проявлять антибактериальное, противотрихомонадное, противовоспалительное, фунгицидное действия [1, 2, 3].

В [4] нами получены N-аминоалкильные производные арилимидазолов и показано, что взаимодействие калиевых солей 4(5)-(4'-алкоксифенил)имидазолов с галогенпроизводными приводит к 1,4-замещенным изомерам.

В продолжение исследований в этой области синтезированы 4-арилимидазолы с различными функциональными заместителями. Соединения II—V получены взаимодействием солей I с дихлорэтаном, этиленхлоргидрином и производными монохлоруксусной кислоты в диметилформамиде.



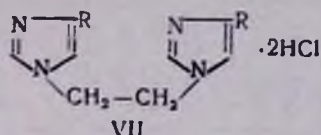
R = H, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>...4-изо-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

X = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), CH<sub>2</sub>OH (III), CONH<sub>2</sub> (IV), CH<sub>2</sub>Cl (V).

Обработкой гидрохлоридов II водным аммиаком получены амиды IV, идентичные амидам, синтезированным взаимодействием солей I с хлорацетамидом.

В реакции дихлорэтана с I после обработки разбавленной соляной кислотой, кроме V, выделен плохо растворимый в воде гидрохлорид,

которому на основании данных масс-спектра ( $M^+ - 374$ ,  $R = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) можно приписать строение VII.



Димеры VII получены с 4—6% выходами и обработкой раствором карбоната натрия переведены в основания.

Структура имидазолов II—VI доказана также данными ИК и масс-спектрометрии\*.

### Экспериментальная часть

*Этиловые эфиры 4-(4'-алкоксифенил)-1-имидазолилуксусных кислот (II).* Смесь 0,05 моля I [4], 7,3 г (0,06 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты и 50 мл диметилформамида кипятилась 8—10 час. Осадок хлористого калия отфильтровывался, растворитель отгонялся водоструйным насосом. Остаток подкислялся 10% соляной кислотой и экстрагировался эфиром. Водный слой нейтрализовался карбонатом натрия и оставлялся на ночь в холодильнике. Вылавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси этанола и воды (1:4) (табл. 1).

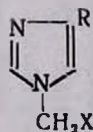
ИК спектр II ( $R = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C=O}}$  1760;  $\nu_{\text{C=C}}$  3060, 1625, 1580;  $\nu_{\text{COC}}$  1030. Масс-спектр II ( $R = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ):  $M^+ - 260$ ;  $m/e$  245, 232, 189, 187, 167, 149, 133.

*Гидразиды 4-(4'-алкоксифенил)-1-имидазолилуксусных кислот (VI).* Смесь 0,02 моля II, 5 г (0,1 моля) гидрата гидразина и 40 мл метанола кипятилась 12—14 час. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывался и промывался на фильтре водой (табл. 2).

ИК спектр VI ( $R = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NHNH}_2}$  3320, 3270, 3110;  $\nu_{\text{C=O}}$  1660;  $\nu_{\text{C=C}}$  1620, 1560;  $\nu_{\text{COC}}$  1020. Масс-спектр VI ( $R = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ):  $M^+ - 274$ ;  $m/e$  232, 231, 215, 202, 201, 188, 174, 173, 160, 146, 133, 105.

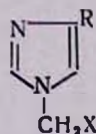
*Амиды 4-(4'-алкоксифенил)-1-имидазолилуксусных кислот (IV).* Смесь 0,02 моля I, 2 г (0,022 моля) хлорацетида и 40 мл диметилформамида кипятилась 8—10 час. Осадок отфильтровывался, растворитель отгонялся водоструйным насосом. Затем добавлялась вода, выпавший осадок отфильтровывался и промывался на фильтре метанолом. Продукт перекристаллизовывался из смеси диметилформамида и воды (1:1) (табл. 2).

\* Авторы выражают благодарность Р. С. Авоян и Р. Г. Мирзояну за снятие ИК и масс-спектров.



| R                                                                  | X                                | Выход, % | Т. пл., °C | А п а л л и з, % |      |       |       |                   |      |       |       | Т. пл. гидрохлорида, °C | R <sub>f</sub> |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------|------------|------------------|------|-------|-------|-------------------|------|-------|-------|-------------------------|----------------|
|                                                                    |                                  |          |            | най д е н о      |      |       |       | в ы ч и с л е н о |      |       |       |                         |                |
|                                                                    |                                  |          |            | C                | H    | N     | Cl    | C                 | H    | N     | Cl    |                         |                |
| 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                   | CH <sub>2</sub> OH               | 42,3     | 79—80      | 65,63            | 6,18 | 13,13 |       | 66,04             | 6,46 | 12,84 |       | 230—231                 | 0,64           |
| 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>     | CH <sub>2</sub> OH               | 44,8     | 119—120    | 68,02            | 7,21 | 12,23 |       | 67,72             | 6,94 | 12,06 |       | 196—197                 | 0,67           |
| 4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>     | CH <sub>2</sub> OH               | 50,0     | 102—103    | 68,00            | 7,30 | 11,52 |       | 68,27             | 7,36 | 11,37 |       | 192—193                 | 0,70           |
| 4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>     | CH <sub>2</sub> OH               | 48,8     | 121—122    | 69,30            | 7,44 | 10,56 |       | 69,20             | 7,74 | 10,76 |       | 171—172                 | 0,72           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                      | CH <sub>2</sub> Cl               | 48,0     | —          | 63,64            | 5,66 | 13,34 | 17,12 | 63,92             | 5,36 | 13,55 | 17,15 | 141—142                 | 0,87           |
| 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | CH <sub>2</sub> Cl               | 50,4     | 127—128    | 61,12            | 5,57 | 12,03 | 15,17 | 60,89             | 5,53 | 11,83 | 14,97 | 185—186                 | 0,83           |
| 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>2</sub> Cl               | 47,3     | 114—115    | 61,97            | 6,13 | 11,08 | 13,80 | 62,27             | 6,03 | 11,17 | 14,14 | 173—174                 | 0,86           |
| 4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>2</sub> Cl               | 46,5     | 101—102    | 63,22            | 6,16 | 10,31 | 13,12 | 63,51             | 6,47 | 10,58 | 13,39 | —                       | 0,88           |
| 4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>2</sub> Cl               | 52,7     | 104—105    | 60,88            | 6,21 | 9,41  | 11,80 | 61,11             | 6,49 | 9,50  | 12,02 | —                       | 0,87           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                      | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 50,0     | 79—80      | 67,50            | 5,90 | 12,42 |       | 67,81             | 6,13 | 12,16 |       | 194—195                 | 0,77           |
| 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 52,3     | 112—113    | 64,90            | 6,22 | 10,60 |       | 64,60             | 6,19 | 10,76 |       | 188—189                 | 0,70           |
| 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 48,5     | 123—124    | 65,29            | 6,65 | 9,95  |       | 65,67             | 6,61 | 10,21 |       | 171—172                 | 0,72           |
| 4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 49,7     | 110—111    | 66,90            | 6,75 | 9,66  |       | 66,65             | 6,99 | 9,71  |       | 173—174                 | 0,73           |
| 4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 50,5     | 108—109    | 67,23            | 7,10 | 9,50  |       | 67,53             | 7,33 | 9,22  |       | 151—153                 | 0,75           |
| 4-изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 54,8     | 111—112    | 67,30            | 7,28 | 9,26  |       | 67,53             | 7,33 | 9,22  |       | 149—151                 | 0,77           |

\* ТСХ на окиси алюминия II степени активности в системе абс. эфир—абс. метанол, 17:1 (X=CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>Cl); на силифол в системе абс. этанол—этилацетат, 5:1 (X=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



| R                               | X          | Выход, % | Т. пл., °C | А     |      |
|---------------------------------|------------|----------|------------|-------|------|
|                                 |            |          |            | найде |      |
|                                 |            |          |            | С     | Н    |
| $C_6H_5$                        | $CONH_2$   | 68,4     | 247—248    | 65,80 | 5,30 |
| 4- $CH_3OC_6H_4$                | $CONH_2$   | 54,6     | 265—266    | 62,40 | 5,61 |
| 4- $C_2H_5OC_6H_4$              | $CONH_2$   | 66,6     | 259—260    | 63,35 | 6,26 |
| 4- $C_3H_7OC_6H_4$              | $CONH_2$   | 60,6     | 267—268    | 65,13 | 6,90 |
| 4- $C_4H_9OC_6H_4$              | $CONH_2$   | 55,8     | 269—270    | 65,67 | 7,31 |
| 4- <i>нзо</i> - $C_4H_9OC_6H_4$ | $CONH_2$   | 58,5     | 265—266    | 65,87 | 6,91 |
| $C_6H_5$                        | $CONHNH_2$ | 82,6     | 170—171    | 60,90 | 5,64 |
| 4- $CH_3OC_6H_4$                | $CONHNH_2$ | 79,6     | 199—200    | 58,62 | 6,01 |
| 4- $C_2H_5OC_6H_4$              | $CONHNH_2$ | 83,5     | 233—234    | 59,70 | 6,50 |
| 4- $C_3H_7OC_6H_4$              | $CONHNH_2$ | 96,6     | 230—231    | 61,50 | 6,20 |
| 4- $C_4H_9OC_6H_4$              | $CONHNH_2$ | 93,9     | 228—229    | 62,18 | 6,88 |
| 4- <i>нзо</i> - $C_4H_9OC_6H_4$ | $CONHNH_2$ | 78,8     | 227—228    | 62,80 | 6,99 |

\* С разложением.

\*\* ТСХ на силуфол в системе абс. метанол—этилацетат, 1:1.

Таблица 2

| на л и з, %       |       |      |       | Т. пл.<br>гидро-<br>хлорида,<br>°C | R <sub>f</sub> <sup>**</sup> |
|-------------------|-------|------|-------|------------------------------------|------------------------------|
| в ы ч и с л е н о |       |      |       |                                    |                              |
| N                 | C     | H    | N     |                                    |                              |
| 21,16             | 65,65 | 5,50 | 20,88 | 174—175*                           | —                            |
| 17,89             | 62,32 | 5,66 | 18,17 | 185—186*                           | 0,36                         |
| 17,21             | 63,65 | 6,16 | 17,13 | 191—192*                           | 0,40                         |
| 16,33             | 64,84 | 6,60 | 16,20 | 168—169*                           | 0,42                         |
| 15,14             | 65,91 | 7,00 | 15,37 | 130—131*                           | 0,48                         |
| 15,13             | 65,91 | 7,00 | 15,37 | 180—181*                           | 0,47                         |
| 25,64             | 61,09 | 5,59 | 25,91 | 216—217                            |                              |
| 22,70             | 58,82 | 5,73 | 22,75 | 190—191                            |                              |
| 21,17             | 59,98 | 6,19 | 21,52 | 199—200                            |                              |
| 20,20             | 61,29 | 6,61 | 20,42 | 221—222                            |                              |
| 19,23             | 62,48 | 6,99 | 19,43 | 240*                               |                              |
| 19,71             | 62,48 | 6,99 | 19,43 | 232*                               |                              |

ИК спектр IV ( $R=4-C_2H_5OC_6H_4$ ),  $cm^{-1}$ :  $\nu_{NH}$ , 3380, 3210;  $\nu_{C=O}$  1670;  $\nu_{C-C}$  1590, 1570. Масс-спектр IV ( $R=4-CH_3OC_6H_4$ ):  $M^+$ -231;  $m/e$  216, 188, 187, 160, 159, 133, 132, 119, 107.

*1-β-Оксиэтил-4-(4'-алкоксифенил)имидазолы (III)*. Смесь 0,05 моля I, 4,8 г (0,06 моля) этиленхлоргидрина и 50 мл диметилформамида кипятилась 10—12 час. Осадок отфильтровывался, растворитель отгонялся водоструйным насосом. Остаток подкислялся 10% соляной кислотой и экстрагировался эфиром. Водный слой нейтрализовался карбонатом натрия и оставлялся на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси бензола и петролейного эфира (4:1) (табл. 1).

ИК спектр III ( $R=4-C_2H_5OC_6H_4$ ),  $cm^{-1}$ :  $\nu_{OH}$  3150—3300;  $\nu_{C-C}$  1620, 1590;  $\nu_{COC}$  1030. Масс-спектр III ( $R=4-C_2H_5OC_6H_4$ ):  $M^+$ -246;  $m/e$  204, 203, 202, 160, 159, 146, 133, 131, 120, 105, 78.

*1-β-Хлорэтил-4-(4'-алкоксифенил)имидазолы (V) и дигидрохлориды VII*. Смесь 0,05 моля I, 19,8 г (0,2 моля) дихлорэтана и 50 мл диметилформамида кипятилась 8—10 час. Осадок отфильтровывался, растворитель отгонялся водоструйным насосом. Остаток подкислялся 10% соляной кислотой, выпавший осадок дигидрохлорида VII отфильтровывался (табл. 3). Водный слой экстрагировался эфиром, затем нейтрализовался водным аммиаком. Выпавшие кристаллы V отсасывались и перекристаллизовывались из смеси бензола и петролейного эфира (табл. 1).

Масс-спектр\* V ( $R=4-CH_3OC_6H_4$ ):  $M^+$ -236 (238);  $m/e$  221 (223), 200, 193 (195), 185, 174, 160, 159, 133.

Таблица 3

| R | Т. пл.,<br>°C | А н а л и з, % |   |   |                   |   |   | Т. пл. гидрохлорида, °C |  |
|---|---------------|----------------|---|---|-------------------|---|---|-------------------------|--|
|   |               | н а й д е н о  |   |   | в ы ч и с л е н о |   |   |                         |  |
|   |               | С              | Н | N | С                 | Н | N |                         |  |

|                                                                |         |       |      |       |       |      |       |         |
|----------------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|-------|------|-------|---------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                  | 188—189 | 76,20 | 5,63 | 17,56 | 76,40 | 5,77 | 17,83 | 250—251 |
| 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | 228—229 | 70,44 | 5,75 | 14,81 | 70,56 | 5,92 | 14,96 | 256—258 |
| 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 194—195 | 71,48 | 6,33 | 13,87 | 71,61 | 6,51 | 13,92 | 260—261 |
| 4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 180—181 | 72,33 | 6,89 | 12,96 | 72,53 | 7,02 | 13,01 | 263—264 |
| 4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 177—178 | 73,10 | 7,22 | 12,11 | 73,33 | 7,47 | 12,21 | 274—275 |

\* Масс-спектроскопическое исследование синтезированных имидазолов будет опубликовано отдельно.

## ԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

V. ՄԻ ԲԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 4(5)-ԱՐԻԼԻՄԻԴԱԶՈԼՆԵՐԻ ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ա. Դ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և **Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է 4(5)-արիլիմիդազոլների կալիումական աղերի ռեակցիան զիբլուրեթանի, էթիլենքլորհիդրինի և մոնոքլորոքացախաթթվի էսթերի և ամիդի հետ: Մշակված են N-սեղակալված իմիդազոլների ստացման օպտիմալ պայմանները:

## IMIDAZOLE DERIVATIVES

V. SYNTHESSES ON THE BASIS OF 4(5)-ARYLIMIDAZOLES

M. A. IRADIAN, A. G. TOROSSIAN and **H. A. HAROYAN**

The reactions of the potassium salts of 4(5)-arylimidazoles with ethylene chloride, ethylene chlorhydrin, and monochloroacetic acid esters and amides have been investigated.

Optimum conditions for the synthesis of N-substituted imidazoles have been elaborated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. P. Ellis, C. Epstein, C. Fitzmaurice, L. Golberg, G. H. Lord, J. Pharm. Pharmacol., 16, 801 (1964).
2. Г. Н. Першин, П. М. Кочергин, А. М. Цыганова, Н. А. Новицкая, Л. С. Блинова, В. С. Шлихунова, Мед. пром. СССР, 10, 112 (1964).
3. Пат. США, 3, 714, 179 (1973); [С. А., 78, 111325q (1973)].
4. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 337 (1974).

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### VIII. СИНТЕЗ САРКОЛИЗИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИ- И СОПОЛИПЕПТИДОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и К. Л. АМБОЯН

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

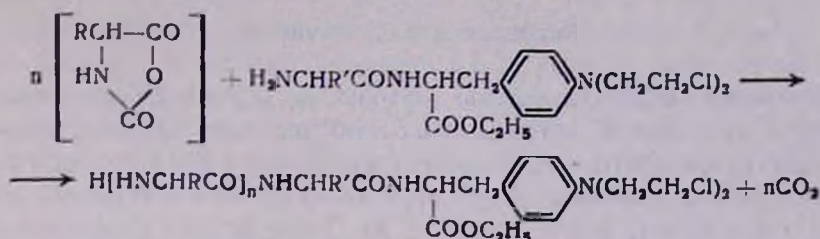
Поступило 31 VII 1973

Синтезирован ряд поли- и сополипептидов, связанных карбоксильным концом амидной связью с этиловым эфиром дипептида С-концевого сарколизина с различными аминокислотами.

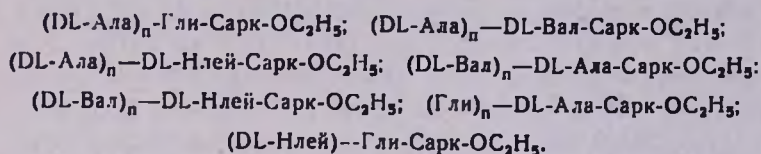
Табл. 4, библиографических ссылок 2.

В синтезированных нами ранее [1,2] поли- и сополипептидах, связанных карбоксильным концом с остатком этилового эфира сарколизина, противоопухолевая активность менялась в зависимости от природы аминокислот, входящих в их состав.

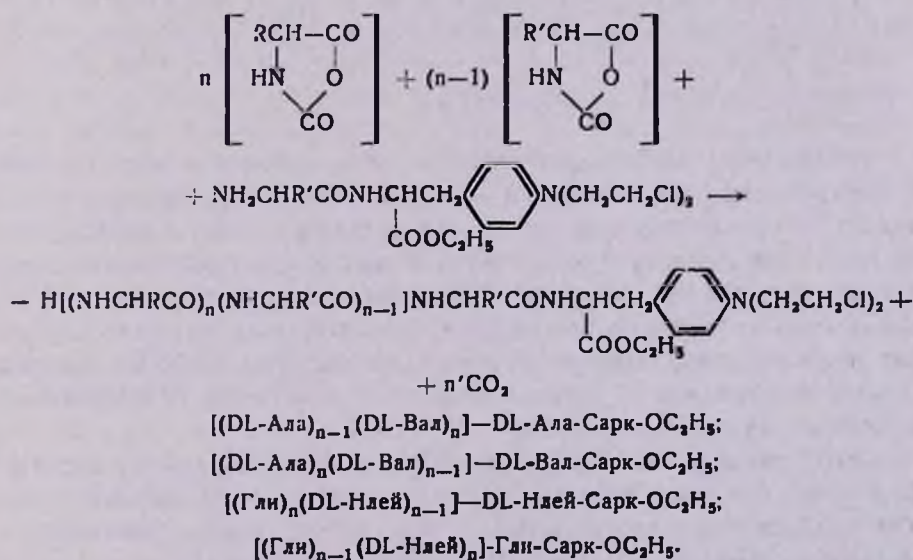
Интересно было установить, обязаны ли сарколизинсодержащие полипептиды своей цитостатической активностью выделяющемуся при их расщеплении сарколизину или же они действуют независимо. Для этого к карбоксильному концу одного и того же полипептида были присоединены различные дипептиды с С-концевым сарколизинном. Если противоопухолевая активность сарколизинсодержащих полипептидов зависит от скорости выделения сарколизина, то природа полипептида в синтезированных нами соединениях не будет иметь принципиального значения. В обратном случае, независимо от природы, непосредственно связанной с сарколизинном аминокислоты, все производные одного и того же полипептида должны иметь сравнимую активность. Были синтезированы этиловые эфиры глицил-, DL-аланил-, DL-валил- и DL-норлейцилсарколизина и использованы в качестве инициаторов полимеризации N-карбоксангидридов  $\alpha$ -аминокислот. Соответствующие N-защищенные дипептиды получены взаимодействием карбобензоксаминнокислот с этиловым эфиром сарколизина методом смешанных ангидридов (изобутилхлоркарбонат). Удалением карбобензоксигрупп и действием насыщенного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте получены гидробромиды этиловых эфиров дипептидов, переведенные в свободные основания с помощью триэтиламина. Полимеризация N-карбоксангидридов аминокислот в присутствии свежеприготовленных оснований этиловых эфиров дипептидов проводилась в сухом диоксане в термостате при  $30^\circ$  в течение нескольких дней.



Получены следующие сарколизинсодержащие полипептиды:



С другой стороны, при сополимеризации смеси двух N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии этилового эфира сарколизина получают нерегулярные сополипептиды, содержащие на карбоксильном конце остаток сарколизина, связанного в одних молекулах сополипептида непосредственно с одной из аминокислот, а в других—со второй. Интересно было установить активность сарколизинсодержащих сополипептидов в зависимости от характера аминокислоты, непосредственно связанной с сарколизином. С этой целью были синтезированы также два ряда сарколизинсодержащих сополипептидов—сополипептид, связанный с сарколизином с помощью одной из входящих в его состав аминокислот, и сополипептид того же состава, связанный с сарколизином через вторую аминокислоту. Были получены сарколизинсодержащие дипептиды с каждой из аминокислот, входящих в состав сополипептида, и их сополипептиды.

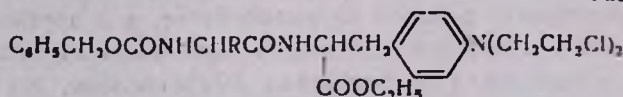


Сополимеризация проводилась аналогично полимеризации.

## Экспериментальная часть

**Этиловые эфиры дипептидов сарколизина.** а) Карбобензоксипроизводные дипептидов. К охлажденному до 0° раствору 0,005 моля карбобензоксаминукислоты и 0,005 моля триэтиламина в 20 мл сухого ТГФ при перемешивании прибавлялся раствор эквимольного количества изобутилхлоркарбоната в 5 мл сухого ТГФ. После 20 мин. перемешивания при 0° к смеси в течение 20 мин. прибавлялся раствор 0,005 моля свежеприготовленного этилового эфира сарколизина в 20 мл сухого хлороформа. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа. На следующий день выпавший осадок фильтровался и растворитель удалялся в вакууме ( $<40^\circ$ ), оставшееся масло растворялось в 80 мл этилацетата, этилацетатный раствор промывался последовательно водой, 0,1 н НСl, водой, раствором соды, водой, сушился над сульфатом натрия и упаривался в вакууме при 30—40°. Выходы, элементные анализы и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Таблица 1



| R                                 | Выход, % | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> * | А н а л и з, % |      |           |      |
|-----------------------------------|----------|------------|------------------|----------------|------|-----------|------|
|                                   |          |            |                  | найденно       |      | вычислено |      |
|                                   |          |            |                  | Cl             | N    | Cl        | N    |
| H                                 | 87       | масло      | 0,60             | 13,74          | 8,58 | 13,55     | 8,01 |
| CH <sub>3</sub>                   | 75       | "          | 0,57             | 13,13          | 8,32 | 13,19     | 7,81 |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 75       | 135—137    | 0,55             | 12,71          | 7,81 | 12,54     | 7,40 |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 76       | масло      | 0,57             | 11,76          | 7,08 | 12,24     | 7,24 |

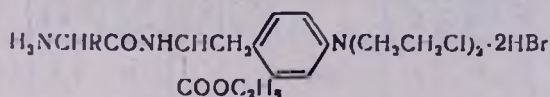
\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, абс. бензол—абс. этанол (15:1).

б) Удаление карбобензоксигрупп. Смесь карбобензоксипроизводного этилового эфира дипептида и насыщенного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте (10 мл раствора на 1 г пептида) оставалась при комнатной температуре 30 мин. Затем прибавлялось трехкратное (по объему) количество абс. эфира. Выпавшее вещество несколько раз протиралось абс. эфиром, фильтровалось, очищалось осаждением из абс. этанола эфиром и сушилось в вакууме над КОН. Выходы, элементные анализы и физико-химические константы гидробромидов дипептидов приведены в табл. 2.

в) Основания дипептидов. Смесь 0,01 моля гидробромиды дипептида в 30 мл абс. хлороформа и 0,02 моля триэтиламина взбалтывалась 20 мин. Далее прибавлялось 100 мл абс. эфира, смесь охлаждалась льдом и фильтровалась. После удаления растворителя в вакууме к остатку добавлялось 10 мл абс. хлороформа. Полученные после повтор-

ного упаривания маслообразные основания дипептидов растворялись в сухом диоксане. В ИК спектрах оснований дипептидов, аналогично ИК спектрам соответствующих гидробромидов дипептидов, имеются полосы поглощения, характерные для амидной CO (1680—1690) и сложноэфирной CO групп (1740), а также C=C аром. (1600 см<sup>-1</sup>). R<sub>f</sub> оснований дипептидов совпадают с R<sub>f</sub> соответствующих гидробромидов.

Таблица 2



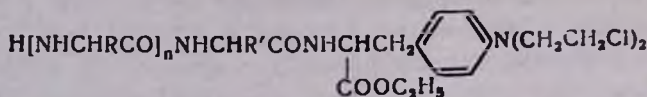
| R                                 | Выход, % | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> | А н а л и з, %  |      |                 |      |
|-----------------------------------|----------|------------|----------------|-----------------|------|-----------------|------|
|                                   |          |            |                | найденно        |      | вычислено       |      |
|                                   |          |            |                | Br <sup>-</sup> | N    | Br <sup>-</sup> | N    |
| H                                 | 71       | 123—125    | 0,37           | 29,36           | 6,70 | 28,98           | 7,61 |
| CH <sub>3</sub>                   | 81       | 121—123    | 0,36           | 28,62           | 8,16 | 28,27           | 8,00 |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 80       | 142—144    | 0,35           | 27,31           | 7,05 | 26,93           | 7,07 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 92       | 132—134    | 0,35           | 25,91           | 6,66 | 26,31           | 6,90 |

\* См. примечание в табл. 1.

**Полимеризация N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии этиловых эфиров дипептидов сарколизина.** К раствору N-карбоксиангидрида аминокислоты в сухом диоксане прибавлялся раствор свежеприготовленного основания этилового эфира дипептида сарколизина в сухом диоксане. Конечная концентрация раствора 3%, считая на сумму N-карбоксиангидрида и эфира дипептида, взятых в мольном соотношении 9:1. Смесь оставлялась в термостате при 30° на несколько дней. К образовавшемуся гелю прибавлялся равный объем петролейного эфира. После тщательного протирания осадок фильтровался, промывался диоксаном и петролейным эфиром и сушился. При хроматографировании на закрепленном слое силикагель-гипс в системе n-пропанол—вода (7:3) найдены лишь следы дипептида. В ИК спектрах производных полипептидов найдены широкие полосы поглощения (1510—1570, 1620—1690 и 3300 см<sup>-1</sup>), характерные для фенольной и амидных NH и CO групп полипептидов. Имеется также  $\nu_{\text{CO эф.}}$  1740 см<sup>-1</sup>. Выход, элементный анализ и физико-химические константы приведены в табл. 3.

**Сополимеризация смеси N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии этилового эфира дипептидов сарколизина.** При сополимеризации соотношение мольных количеств N-карбоксиангидридов, дипептида и N-карбоксиангидрида аминокислоты, входящей в состав дипептида 5:1:4. Конечная концентрация раствора 3%, считая на сумму двух N-карбоксиангидридов и эфира дипептида. Выходы, элементные анализы и физико-химические константы приведены в табл. 4.

Таблица 3

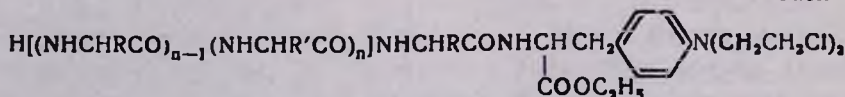


| R                                         | R'                                        | Продолжи-<br>тельность по-<br>лимеризации,<br>сутки | Выход, % | Т. разл.,<br>°C | Раствори-<br>мость<br>в воде | Реакция<br>биурета | Средний мол.<br>вес | Средняя сте-<br>пень полиме-<br>ризации | Анализ, % |       |                |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------|-----------------|------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------------|-----------|-------|----------------|
|                                           |                                           |                                                     |          |                 |                              |                    |                     |                                         | найденно  |       | вычис-<br>лено |
|                                           |                                           |                                                     |          |                 |                              |                    |                     |                                         | Cl        | N     |                |
| CH <sub>3</sub>                           | H                                         | 3                                                   | 96       | >140            | +                            | +                  | 1010                | 8,8                                     | 7,00      | 15,46 | 16,23          |
| CH <sub>3</sub>                           | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 4                                                   | 82       | 110—115*        | +                            | +                  | 1100                | 9,3                                     | 6,47      | 16,26 | 15,69          |
| CH <sub>3</sub>                           | <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 3                                                   | 95       | 110—115*        | +                            | +                  | 1040                | 8,4                                     | 6,78      | 15,85 | 15,40          |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                           | 3                                                   | 87       | >180            | —                            | —                  | 1410                | 10,1                                    | 5,03      | 13,76 | 12,99          |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 4                                                   | 70       | >200            | —                            | +                  | 1230                | 8,0                                     | 5,77      | 12,57 | 12,52          |
| H                                         | CH <sub>3</sub>                           | 2                                                   | 90       | >150            | —                            | +                  | 940                 | 9,4                                     | 7,54      | 18,10 | 18,44          |
| <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | H                                         | 3                                                   | 89       | >180            | —                            | +                  | 1450                | 9,4                                     | 4,88      | 12,11 | 11,93          |

Примечание к таблицам: По процентному содержанию найденного хлора рассчиты-  
считаны средний молекулярный вес и средняя степень полимеризации, а по послед-  
ним — вычисленное процентное содержание N.

\* Плавятся с разложением, для остальных указано начало изменения окраски.

Таблица 4



| R                                         | R'                                        | Продолжи-<br>тельность по-<br>лимериза-<br>ции, сутки | Выход, % | Т. разл.,<br>°C | Раствори-<br>мость в<br>воде | Реакция<br>биурета | Средний<br>мол. вес* | Анализ, % |       |           |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|-----------------|------------------------------|--------------------|----------------------|-----------|-------|-----------|
|                                           |                                           |                                                       |          |                 |                              |                    |                      | найденно  |       | вычислено |
|                                           |                                           |                                                       |          |                 |                              |                    |                      | Cl        | N     |           |
| CH <sub>3</sub>                           | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 4                                                     | 79       | >170            | —                            | +                  | 1150                 | 6,16      | 12,72 | 14,09     |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                           | 4                                                     | 90       | >230            | —                            | +                  | 1230                 | 5,77      | 14,81 | 14,11     |
| H                                         | <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 3                                                     | 90       | >220            | —                            | —                  | 1220                 | 5,84      | 13,75 | 14,27     |
| <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | H                                         | 3                                                     | 85       | >180            | —                            | +                  | 1130                 | 6,30      | 13,82 | 13,91     |

\* См. примечание в табл. 3.

### ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

#### VIII. ՍԱՐԿՈՒԴՋԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻ- ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՊԵՊՏԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

##### 8. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ Լ Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ

Սարկոլիդինի էթիլէսթեր պարունակող դիպեպտիդների ներկայությամբ ամինաթթուների N-կարբոքսիանհիդրիդների պոլիմերացմամբ և համատեղ պոլիմերացմամբ սինթեզված են սարկոլիդինի էթիլէսթեր պարունակող մի շարք պոլիպեպտիդներ:

## BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

VIII. SYNTHESIS OF POLY- AND COPOLYPEPTIDES CONTAINING  
SARCOLYSINE

Ts. Ye. AGHAJANIAN and K. L. HAMBOYAN

By polymerization and copolymerization of N-carboxyanhydrides of aminoacids in the presence of dipeptides of sarcolysine the corresponding polypeptides and copolypeptides have been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чичоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972).
2. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Арм. хим. ж. (в печати).

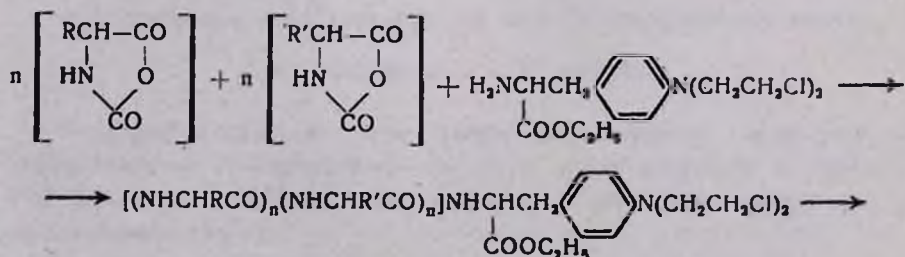
Ц. Е. АГАДЖАНЫН И К. Л. АМБОЯН

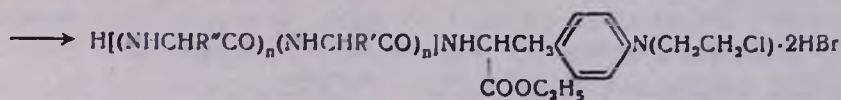
Поступило 31 VII 1973

Табл. 2, библ. ссылок 5.

В настоящем сообщении приводится синтез полипептидов L-лизина и L-аспарагиновой кислоты.

Синтез сарколизинсодержащих полипептидов L-лизина осуществлялся полимеризацией N-карбоксиангидрида  $\epsilon$ -карбобензоксид-L-лизина или сополимеризацией эквимольной его смеси с N-карбоксиангидридами  $\alpha$ -аминокислот в присутствии этилового эфира сарколизина (а). Полипептиды L-аспарагиновой кислоты получались по [3]—полимеризацией N-карбоксиангидрида  $\beta$ -бензилового эфира L-аспарагиновой кислоты или сополимеризацией эквимольной его смеси с N-карбоксиангидридами  $\alpha$ -аминокислот (б). Боковые  $\epsilon$ -карбобензоксильные и  $\beta$ -бензильные группы удалялись действием насыщенного раствора бромистого водорода, соответственно, в ледяной уксусной кислоте или абсолютном диоксане.





а)  $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{NHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , *н*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,

$\text{K}'' = (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$ ;

б)  $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ , *н*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_2\text{COOH}$ .

Конечные полипептиды очищались переосаждением ацетоном из водного раствора (полипептиды лизина) или эфиром из раствора в смеси диметилформамида и диоксана (полипептиды аспарагиновой кислоты).

Средний молекулярный вес полимеров, содержащих боковые  $\epsilon$ -карбобензоксигруппы или  $\beta$ -бензилные группы, определялся по содержанию в них хлора. Все полипептиды после удаления боковых защитных групп дают реакцию биурета.

В ИК спектрах полипептидов лизина после удаления  $\epsilon$ -карбобензоксигрупп отсутствует полоса поглощения уретанной группы ( $1700\text{ см}^{-1}$ ). В ИК спектрах полипептидов аспарагиновой кислоты после удаления  $\beta$ -бензилных групп интенсивности полос поглощения в областях  $1630$  ( $\text{C}=\text{C}$  аром.) и  $1745\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CO}$  сл. эф.) сильно уменьшаются и появляются поглощения в областях  $1725$  и  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ .

### Экспериментальная часть

*Сарколизинсодержащие полипептиды L-лизина.* а)  $\epsilon$ -Карбобензоксипроизводные сарколизинсодержащих полипептидов L-лизина. К раствору N-карбоксиангидрида  $\epsilon$ -карбобензоксигрупп L-лизина [4] или его эквимольной смеси с N-карбоксиангидридами глицина, DL-аланина, DL-валина, DL-норлейцина или L-фенилаланина в абс. диоксане прибавлялся диоксановый раствор основания этилового эфира сарколизина. Конечная концентрация раствора 3%. Смесь оставлялась в термостате при  $30^\circ$  на несколько дней. Образовавшийся гель растирался в равном объеме петролейного эфира, осадок фильтровался, промывался диоксаном и петролейным эфиром.

Время полимеризации, соотношение мольных количеств N-карбоксиангидридов аминокислот и этилового эфира сарколизина ( $[\text{A}]/[\text{J}]$ ), выход, элементный анализ и физико-химические константы приведены в табл. 1.

б) *Удаление  $\epsilon$ -карбобензоксигрупп.* Смесь  $\epsilon$ -карбобензоксипроизводного полипептида и насыщенного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте (10 мл на 1 г вещества) оставлялась при комнатной температуре 30 мин. К полученному раствору прибавлялось двукратное (по объему) количество абс. эфира. После декантирования остаток несколько раз растирался в абс. эфире, фильтровался и промывался абс. эфиром, затем растворялся в воде и осаждался из 10% водного раствора десятикратным по объему ацетоном. Выпавший осадок растирался в ацетоне, фильтровался и сушился в вакууме над KOH (табл. 2).

Таблица 1

Полипептиды с защищенными боковыми группами, содержащие остаток этилового эфира сарколизина

| Название полипептида                            | Условия полимеризации |         | Выход, % | Т. разл., °C | Средний мол. вес | Анализ, %  |           |           |
|-------------------------------------------------|-----------------------|---------|----------|--------------|------------------|------------|-----------|-----------|
|                                                 | Время, сутки          | [A]/[J] |          |              |                  | Cl найдено | N найдено | вычислено |
| Поли(α-карбобензоксиг-L-лизил)-                 | 7                     | 5:1     | 81       | 180—185      | 1490             | 4,78       | 10,45     | 10,18     |
| Поли(α-карбобензоксиг-L-лизил, глицил)-         | 3                     | 5:5:1   | 88       | >160         | 2100             | 3,39       | 12,00     | 12,39     |
| Поли(α-карбобензоксиг-L-лизил, DL-аланил)-      | 3                     | 5:5:1   | 85       | >180         | 2100             | 3,39       | 11,47     | 11,96     |
| Поли(α-карбобензоксиг-L-лизил, DL-норлейцил)-   | 3                     | 5:5:1   | 87       | >180         | 1950             | 3,65       | 10,95     | 10,73     |
| Поли(α-карбобензоксиг-L-лизил, DL-валил)-       | 3                     | 5:5:1   | 86       | >210         | 1760             | 4,04       | 11,42     | 11,15     |
| Поли(α-карбобензоксиг-L-лизил, DL-фенилаланил)- | 3                     | 5:5:1   | 70       | >200         | 1780             | 4,00       | 10,48     | 10,01     |
| Поли(β-бензил-L-аспартил)-                      | 8                     | 10:1    | 86       | 165—170      | 2370             | 2,99       | 6,96      | 7,08      |
| Поли(β-бензил-L-аспартил, DL-аланил)-           | 4                     | 5:5:1   | 90       | 150—155      | 1700             | 4,18       | 10,09     | 9,88      |
| Поли(β-бензил-L-аспартил, DL-норлейцил)-        | 4                     | 5:5:1   | 93       | 160—165      | 1930             | 3,68       | 9,20      | 8,71      |

Таблица 2

Гидробромиды полипептидов, содержащие остаток этилового эфира сарколизина

| Название полипептида            | Выход, % | Т. разл., °C | [η]* | Br <sup>-</sup> , % |
|---------------------------------|----------|--------------|------|---------------------|
| Поли(L-лизил)-                  | 85       | 160—170      | 0,05 | 33,40               |
| Поли(L-лизил, глицил)-          | 95       | 150—155      | 0,10 | 28,01               |
| Поли(L-лизил, DL-аланил)-       | 92       | 180—185      | 0,10 | 26,08               |
| Поли(L-лизил, DL-валил)-        | 96       | 175—180      | 0,11 | 24,84               |
| Поли(L-лизил, DL-норлейцил)-    | 92       | 185—190      | 0,12 | 23,20               |
| Поли(L-лизил, L-фенилаланил)-   | 95       | 175—180      | 0,11 | 21,69               |
| Поли(L-аспартил)-               | 87       | 110—115      | 0,12 | —                   |
| Поли(L-аспартил, DL-аланил)-    | 90       | 125—130      | 0,08 | 10,97               |
| Поли(L-аспартил, DL-норлейцил)- | 95       | 130—135      | 0,09 | 9,88                |

\* Полипептиды лизина — вода, 28°; аспарагиновой кислоты — диметилформамид, 28°.

Получение сарколизинсодержащих полипептидов L-аспарагиновой кислоты. а) Получение β-бензиловых эфиров сарколизинсодержащих полипептидов L-аспарагиновой кислоты. Полимеризация N-карбоксиангидрида β-бензилового эфира L-аспарагиновой кислоты [5] и его сополимеризация с N-карбоксиангидридами DL-аланина или DL-норлейцина

в присутствии этилового эфира сарколизина проводились аналогично. Растворитель удалялся из образовавшегося вязкого раствора под вакуумом, остаток растирался в петролейном эфире, промывался диоксаном и петролейным эфиром (табл. 1).

б) Удаление  $\beta$ -бензильных групп.  $\beta$ -Бензиловый эфир полипептида смешивался с насыщенным раствором бромистого водорода в абс. диоксане и оставлялся при комнатной температуре 3 часа (осадок со временем растворяется). Далее прибавлялось пятикратное (по объему) количество абс. эфира и выпавшее вещество (маслообразное—производное полиаспарагиновой кислоты, твердое—сополипептид) многократно растиралось в абс. эфире, фильтровалось, промывалось абс. эфиром и осаждалось семикратным объемом эфира из 10% раствора в смеси диоксана и диметилформамида (1:1). Выпавший осадок растирался в эфире, фильтровался и сушился в вакуум-эксикаторе над КОН (табл. 2).

### ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

#### IX. ՍԱՐԿՈԼԻՋԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ L-ԼԻՋԻՆԻ ԵՎ L-ԱՍՊԱՐԱԳԻՆԱԹԲՎԻ ՊՈԼԻՊԵՊԿԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

##### Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ

Հակառուցքային ակտիվության ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են ամիդային կապով սարկոլիզինի էթիլ էսթերին միացած L-լիզինի և L-ասպարագինաթթվի պոլիպեպտիդներ, ինչպես նաև վերջինների և գլիցինի, DL-ալանինի, DL-վալինի, DL-տրևյցինի և L-ֆենիլալանինի համատեղ պոլիպեպտիդներ:

Պոլիպեպտիդներն ստացված են սարկոլիզինի էթիլ էսթերի ներկայությամբ  $\epsilon$ -կարբոքենդոքսի-L-լիզինի և L-ասպարագինաթթվի  $\beta$ -բենզիլ էսթերի N-կարբոքսիանհիդրիդների պոլիմերացմամբ կամ նշված ամինաթթուների N-կարբոքսիանհիդրիդների հետ համատեղ պոլիմերացմամբ:

### BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

#### IX. SYNTHESIS OF POLYPEPTIDES OF L-LYSINE AND L-ASPARTIC ACID CONTAINING SARCOLYSINE

##### Ts. Ye. AGHAJANIAN and K. L. HAMBOYAN

For the purpose of studying their antitumor activity polypeptides and copolypeptides of L-lysine and L-aspartic acid have been synthesized which are bonded with ethyl ester of sarcolysine by an amide linkage.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972).
2. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. M. Szekerke, R. Wade, F. Bergel, J. Chem. Soc., 1968, 1792.
4. M. Bergmann, L. Zervas, W. F. Ross, J. Biol. Chem., 111, 245 (1935).
5. A. Berger, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc., 73, 4084 (1951).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.534.021

О ЗОНАХ ЛОКАЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ *o*-КСИЛОЛА  
 В МИЦЕЛЛАХ

Д. А. ВАРДАНИЯН, А. А. ШАГИНИЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Горисская лаборатория при ВЦ АН Армянской ССР  
 Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР  
 Ереванский государственный университет

Поступило 7 V 1974

Нами было показано, что стабилизация *o*-ксилола в мицеллах алкилсульфоната натрия в начале процесса сопровождается поглощением, а в дальнейшем—выделением тепла [1]. Для объяснения этого явления был предложен механизм солюбилизации с зародышеобразованием, согласно которому возникновение зародышей *o*-ксилола в мицеллах протекает с поглощением, а их дальнейший рост—с выделением тепла.

Дифференциальным микрокалориметрическим методом проведено исследование механизма солюбилизации *o*-ксилола с целью определения зон локализации его молекул в мицеллах алкилсульфоната натрия в воде. Измерения проводились в дифференциальном микрокалориметре КАЛЬВЕ-стандарт при 30° и рН 9.2. Механизм солюбилизации изучался в 5 и 15% растворах Е—30 (марка ПАВ) с предварительной затравкой *o*-ксилола. Суть эксперимента заключается в следующем: регистрируются тепловые эффекты насыщения мицелл, содержащих разное количество предварительно введенных молекул *o*-ксилола. Экспериментальные данные приведены на рис. 1, из которого видно, что удельный тепловой эффект (УТЭ), наблюдающийся при солюбилизации 1 моля *o*-ксилола в эндотермическом процессе, резко уменьшается с увеличением степени затравки ( $C_{o-k}$ ) и практически исчезает при 10%  $C_{o-k}$ . По всей вероятности, это указывает на окончание процесса зародышеобразования в мицеллах. При 50%  $C_{o-k}$  процесс протекает с постоянным экзотермическим УТЭ, что характерно для ассоциации молекул *o*-ксилола в мицеллах. При 50—60%  $C_{o-k}$  наблюдается скачкообразный рост эндотермического эффекта. Дальнейшее увеличение  $C_{o-k}$  приводит к повторению картины, наблюдаемой в начальной части кривой, что и дает основание полагать о существовании двух зон локализации *o*-ксилола в мицеллах. Для выяснения вопроса о соответствии одной из наблюдаемых

зон локализации гидрофильной или гидрофобной части мицелл нами была исследована степень связывания молекул *o*-ксилола по зонам локализации. С этой целью мы изучили термокинетику перераспределения молекул *o*-ксилола из мицелл разной насыщенности в пустые. Была снята кривая изменения тепловых эффектов смешивания 1 мл 15% раствора Е-30 в разной степени насыщенного *o*-ксилолом с 15% раствора, не содержащего *o*-ксилола (рис. 2). Как видно из рис. 2, тепловой эффект процесса до степени насыщения в 50% остается постоянным, очевидно, равным тепловому эффекту смешения мицелл, содержащих *o*-ксилол, с пустыми мицеллами. Выше 50% тепловой эффект увеличивается с ростом степени насыщения.

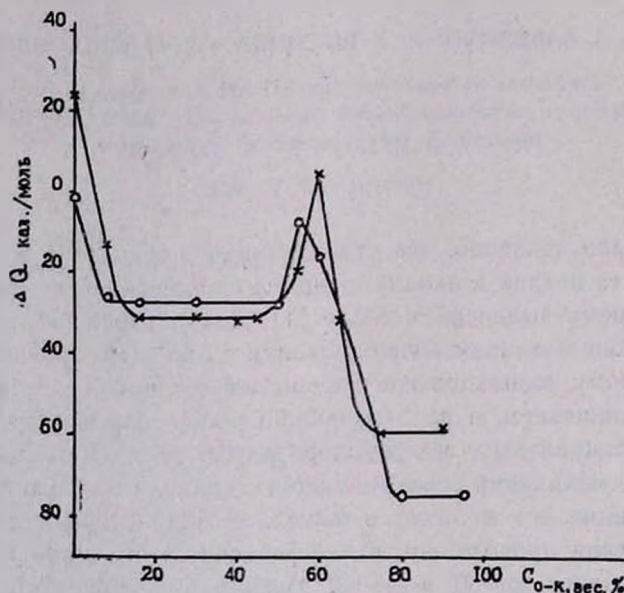


Рис. 1. Кривые изменения удельного теплового эффекта солюбилизации от степени заправки мицелл *o*-ксилолом при разных концентрациях ПАВ: x — 5%; o — 15%.

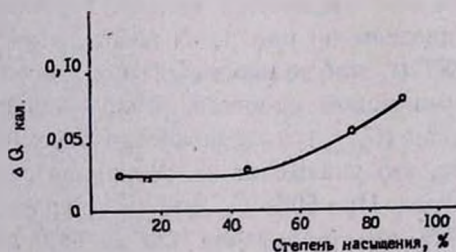


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта перераспределения солюбилизированных молекул *o*-ксилола по пустым мицеллам от степени насыщения мицелл *o*-ксилолом.

Сопоставление результатов, приведенных на рис. 1 и 2, дает нам основание полагать, что 50% молекул *o*-коитола, проникших в мицеллы в начале процесса и не подвергшихся перераспределению по пустым мицеллам, вероятно, локализованы во внутренней, гидрофобной зоне мицелл, а остальная часть молекул, сравнительно легко перераспределяющаяся по пустым мицеллам, локализована в гидрофильной зоне мицелл (слой Штерна).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Шигинян, Д. А. Варданян, Л. Г. Мелконян, ДАН СССР (в печати).

## О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАВ НА КИНЕТИКУ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ СУБСТРАТА

А. А. ШАГИНЯН, О. М. АЙВАЗЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван  
 Ереванский государственный университет

Поступило 15 V 1974

Как известно [1], с увеличением концентрации водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) система претерпевает ряд последовательных структурных превращений от мицеллярного раствора до жидкокристаллических мезофаз. В воде агрегаты молекул ПАВ окружены слоем связанной воды, молекулы которой ориентированы под воздействием поля диссоциированных ионов молекул ПАВ.

В жидкокристаллических мезофазах вся вода в системе переходит в связанное, ориентированное состояние. Помимо структурных свойств, растворы ПАВ обладают также способностью солюбилизовать не растворимые или малорастворимые в воде вещества. Имеющиеся литературные данные дают основание полагать, что молекулы субстрата распределяются по гидрофильным (слой Штерна) и гидрофобным зонам агрегатов ПАВ (2,3).

Для выяснения зависимости процесса солюбилизации от структурных изменений агрегатов ПАВ нами изучена кинетика солюбилизации *о*-, *м*- и *п*-ксилолов, в водных растворах алкилсульфоната натрия ( $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) марки Е-30 (содержание основного вещества 97, примесей 3%) в широком интервале концентраций—от критической концентрации мицеллообразования (ККМ) до 1,6 моль/л. Одновременно для контроля над структурными переходами агрегатом ПАВ был исследован логарифм вязкости системы до и после солюбилизации. *о*-, *м*-, *п*-Ксилолы марки «ч.д.а.» были использованы после повторной ректификации.

Кинетические кривые солюбилизации получены на установке (рис. 1), принцип работы которой заключается в следующем: через определенные промежутки времени под давлением воздуха органическая фаза, нанесенная тонким слоем на поверхность водного раствора ПАВ в реакторе, поднимается в капилляр 4, где и определяется ее расход. Измерения проводились при 20°, pH=9,2. Ввиду того, что данные, полученные для всех изомеров ксилола, идентичны, на кривых будет фигурировать «ксилол».

Из кривых изменения как абсолютной  $I$  (рис. 2), так и удельной 2 (рис. 2) величин солюбилизации (УВС-количество солюбилизован-

ного вещества в молях, приходящее на один моль ПАВ) с концентрацией ПАВ видно, что при 0,8—1,0 моль/л имеет место скачок УВС, что несомненно, обусловлено структурным изменением мицелл.

На рис. 3 приведены зависимости абсолютной (1) и удельной (2) скоростей солюбилизации от концентрации ПАВ. Как видно из кривых, начальная стадия солюбилизации имеет первый порядок по концентрации ПАВ (порядок определен углом наклона прямолинейной зависимости логарифма начальной скорости от логарифма концентрации ПАВ). Структурные изменения, имеющие место в интервале концентраций ПАВ от 0,8 до 1,0 моль/л приводят к уменьшению скорости просачивания молекул ксилола внутрь агрегатов. При концентрациях выше 0,8 моль/л, вследствие сильного роста вязкости системы, скорость диффузии молекул ксилола быстро падает и скорость солюбилизации уменьшается.

Рис. 3. Схема установки для измерения скорости солюбилизации: 1 — магнитная мешалка, 2 — реактор, 3 — термостатическая рубашка, 4 — градуированные капилляры, 5 — резервуар, 6 — термометр, 7 — водяной холодильник, 8 — краны.

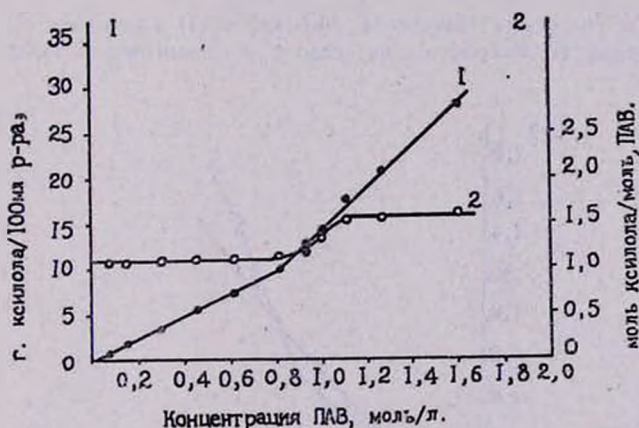
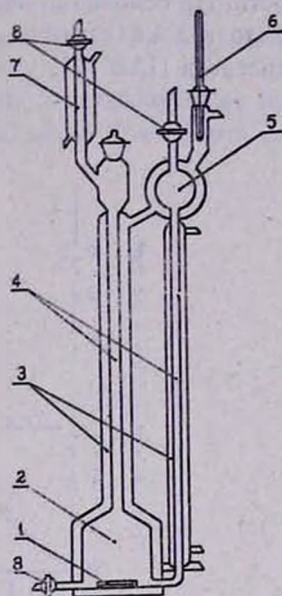


Рис. 2. Кривые изменения абсолютной (1) и удельной (2) величин солюбилизации ксилола с концентрацией ПАВ.

Для проверки сделанных предположений изучена зависимость логарифма вязкости системы до и после солюбилизации от концентрации ПАВ. (рис. 4). Как видно из кривой 1 (рис. 4), логарифм вязкости системы имеет перегиб при концентрации ПАВ 0,9 моль/л. Аномальное поведение логарифма вязкости при концентрациях выше 0,9 моль/л яв-

ляется следствием образования асимметричных стержнеобразных мицелл [4,5]. Из кривой 2 рис. 4 видно некоторое увеличение логарифма вязкости системы при наличии ксилола при концентрации ПАВ ниже 0,9 моль/л, что, вероятно, обусловлено укрупнением мицелл [6]. При высоких концентрациях ПАВ наблюдается уменьшение логарифма вязкости. На основании полученных данных и при учете того, что молекулы ксилола локализуются как в гидрофобной, так и в гидрофильной зонах агрегатов ПАВ [7], можно полагать, что наличие ксилола в гидрофильной зоне приводит к некоторому уменьшению количества связанной воды, что, в свою очередь, тормозит появление мезофаз.

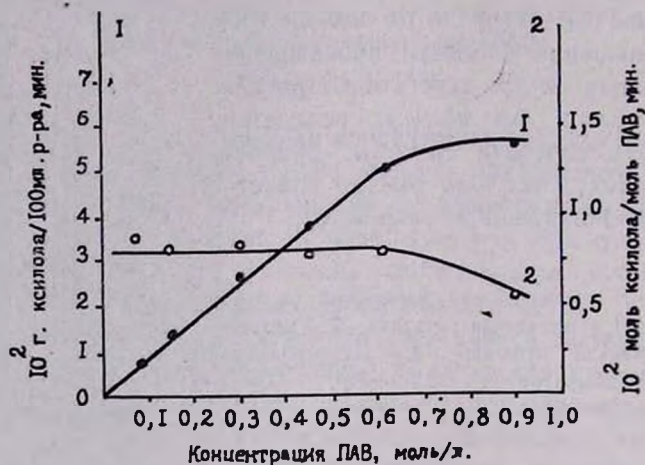


Рис. 3. Кривые изменения абсолютной (1) и удельной (2) скоростей солюбилизации ксилола с концентрацией ПАВ.

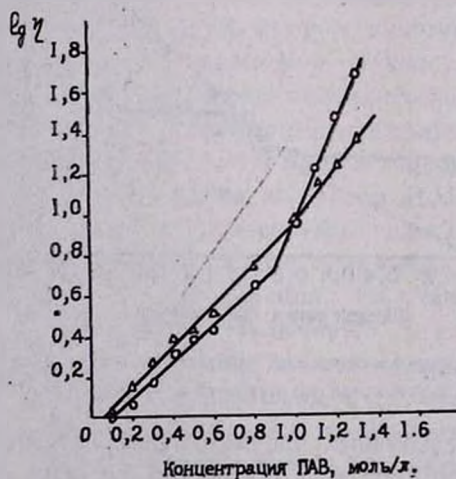


Рис. 4. Кривые изменения логарифма вязкости системы до (○) и после (Δ) солюбилизации ксилола с концентрацией ПАВ.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, F. Hussou, *Acta Cryst.* **13**, 660 (1960).
2. S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Stalt, *J. Colloid Sci.* **13**, 203 (1958).
3. J. C. Eriksson, G. Grillberg, *Surface chem.* **148**, 1965.
4. А. В. Чинникова, З. Н. Маркина, Г. А. Корнеева, *Коллоид. ж.*, **34**, № 2, 1972.
5. Per Ekwall, Leo Mondell, Krister Fontell, *Molecular crystals and Liquid Crystals*, **8**, 157, 1969.
6. А. В. Чинникова, З. Н. Маркина, П. А. Ребиндер, *Коллоид. ж.*, **34**, 288, 1970.
7. Д. А. Варданян, А. А. Шагинян, Л. Г. Мелконян, *Арм. хим. ж.*, **37**, 901, 1974.

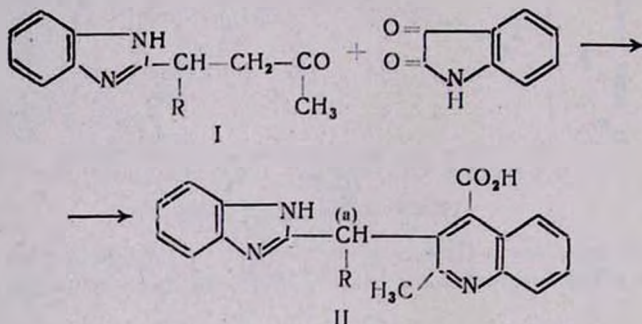
## 2[α-(2'-МЕТИЛ-4'-КАРБОКСИХИНОЛИЛ-3')]АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

З. В. ЕСЛЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна

АН Армянской ССР, Ереван

В продолжение исследований по алкилбензимидазолам в настоящем сообщении описываются 2[α-(2'-метил-4'-карбоксихинолил-3')]алкилбензимидазолы, синтезированные по схеме

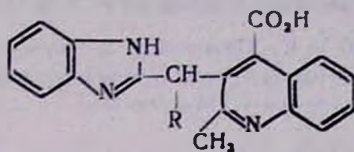


Конденсация описанных ранее [1] 2-(α-алкил-γ-кетобутил)бензимидазолов (I) с изатинном проводилась в спиртово-щелочной среде: соединения II получались с выходами 41—58%. Строение подтверждено сравнением их УФ спектров со спектром эквимольной смеси 2-метилбензимидазола и 2,3-диметил-4-карбоксихинолина и ПМР спектром соединения II R=H, δ м. д.: 2,59 (3H, синглет, протоны CH<sub>3</sub> группы); 3,65 (2H, мультиплет, протоны CH<sub>2</sub> группы).

### Экспериментальная часть

**2[α-(2'-Метил-4'-карбоксихинолил-3')]алкилбензимидазолы (II).** Смесь 0,011 моля 2-(α-алкил-γ-кетобутил)бензимидазола, 1,47 г (0,01 моля) изатина и 1,68 г (0,03 моля) едкого кали в 30 мл спирта кипятилась с обратным холодильником при перемешивании 24 часа. После отгонки большей части спирта добавлялась вода. Раствор отфильтровывался от непрореагировавшего исходного кетона, кипятился с углем и после фильтрования подкислялся уксусной кислотой до pH 7. Выходы и константы соединений приведены в таблице.

Таблица



| R                             | Выход, % | Т. пл., °C | Анализ, % |            | R <sub>f</sub> | Дигидрохлорид |          |            |
|-------------------------------|----------|------------|-----------|------------|----------------|---------------|----------|------------|
|                               |          |            | най­дено  | вычис­лено |                | Т. пл., °C    | Cl, %    |            |
|                               |          |            |           |            |                |               | най­дено | вычис­лено |
| H                             | 58,0     | 176—177    | 13,44     | 13,24      | 0,77*          | 242—244       | 18,67    | 18,20      |
| CH <sub>3</sub>               | 45,3     | 165—167    | 12,98     | 12,68      | 0,69*          | 179—181       | 17,30    | 17,57      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 52,1     | 178—179    | 12,30     | 12,17      | 0,67**         | 159—161       | 16,53    | 16,98      |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 41,7     | 172—174    | 11,77     | 11,69      | 0,78*          | 187—199       | 17,05    | 16,49      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 46,4     | 150—152    | 10,81     | 11,26      | 0,62**         | 161—163       | 16,20    | 15,91      |

Растворители: метанол—уксусная кислота (3,2:0,2)\*; метанол—уксусная кислота (3,2:0,1)\*\* силикагель—гипс, проявление в УФ свете.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Есаян, Г. Т. Татевосян, Л. А. Манучарова, Арм. хим. ж., 25, 345 (1972).

**Հնգյանուր և ֆիզիկական բիմիա**

ձշմարիտյան Զ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ., Մկրտչյան Է. Հ. — Զրախի լուծույթներում պրոսուլֆատով գլիցինի օքսիդացման կինետիկայի ուսումնասիրություն և տարրական ակտերի հաստատունների որոշում . . . . .

819

**Ֆեոգառական և ածալիսիկ բիմիա**

Թառսյան Վ. Մ., Միրզոյան Ֆ. Վ., Սարգսյան Ժ. Վ. — Մեթիլային կանաչ հիմնային ներկանյութով պերոքսիդա-լուծի էքստրագաման առանձնահատկությունների մասին . . . . .

825

Աբրահամյան Ա. Ա., Մեղրոյան Հ. Ա., Բոչարյան Ա. Ա., Թևոսյան Ա. Ս. — Օրգանական միացությունների էլեմենտային միկրոանալիզում կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտի, նստեցրած պեմգայի վրա, օդսադործումը որպես այրման կատալիզատոր և կլանիչ . . . . .

832

**Օրգանական բիմիա**

Գումմել Դ. Օ., Շոնեցեբերգեր Գ., Հոյնեն Կ. Ու., Ռոգեն Գ. — Զերմանակտիվ բեմայինիմիդներ՝ մանրաթելով ամրանացված բարձր ջերմակայունություն և մեծ ամրություն ունեցող նյութերի ստացման համար . . . . .

838

Սարկիսյան Կ. Լ., Մինասյան Տ. Տ., Բաղանյան Շ. Հ. — Զնադեցած միացությունների ռեակցիաները: XVIII. Օրգանական թթուների հալոգենանհիդրիդների փոխադրությունը զուգորդված կրկնակի կապեր պարունակող միացությունների հետ . . . . .

848

Բաղանյան Շ. Հ., Ոսկանյան Մ. Գ., Զոբանյան Ժ. Ա. — Զնադեցած միացությունների ռեակցիաները: XIX. Վինիլացետիլենային հալոգենիդների վերականգնող զեհալոգիմերիդացիայի նոր ռեակցիայի մասին . . . . .

852

Բոչարյան Ա. Տ., Գրիգորյան Զ. Վ., Ռազինա Տ. Լ., Ոսկանյան Ո. Ս., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CIV. Ցիկլացման ռեակցիա . . . . .

861

Առաքելյան Ա. Վ., Հակոբյան Ս. Մ., Դանդյան Մ. Տ. — 2-Ալկիլ(աբիլ)-N-ω-ամինատետրամեթիլ-7-վալերոլակտամների և համապատասխան բիսակտամների սինթեզ . . . . .

868

Դրիգորյան Է. Ա., Սուքիասյան Գ. Գ., Մուրտիրոսյան Գ. Թ. — Թթուների ածանցյալների ալկիլումը ստերիոլով նատրիումի ներկայությամբ . . . . .

872

Մարգարյան Է. Ա., Հաջիբեկյան Ա. Ա., Ղարազյոզյան Ս. Գ. — Աբիլ և ցիկլոալկիլ խմբեր պարունակող ալդեհիդների սինթեզ համապատասխան նիտրիլներեց . . . . .

878

Իրադյան Մ. Ա., Թորոսյան Ա. Գ., **Հարոյան Հ. Ա.** — Իմիդազոլի ածանցյալներ: V. Մի քանի սինթեզներ 4(5)-աբիլիմիդազոլների բազայի վրա . . . . .

884

Աղաջանյան Յ. Ս., Համբոյան Կ. Լ. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ: VIII. Մարկուիզին պարունակող պոլի- և համատեղ պոլիպեպտիդների սինթեզ . . . . .

890

Աղաջանյան Յ. Ս., Համբոյան Կ. Լ. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ: IX. Մարկուիզին պարունակող L-լիզին և L-սպարդինաթթվի պոլիպեպտիդների սինթեզ . . . . .

896

**Կառն հազորգումներ**

Վարդանյան Դ. Ա., Շահինյան Ա. Ա., Մեյքոնյան Լ. Գ. — Միցելներում նյութի մոլեկուլաների կենտրոնացման գոտիների մասին . . . . .

901

Շահինյան Ա. Ա., Այվազյան Հ. Մ., Մեյքոնյան Լ. Գ. — ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը նյութի սոլյուբիլացման կինետիկայի վրա . . . . .

904

Խսայան Զ. Վ., **Թադևոսյան Գ. Տ.** — 2-(2-Մեթիլ-4-կարբօքսիտիմիլ-3)ալկիլբենզամիդազոլներ . . . . .

908

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Общая и физическая химия

- Чшмаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М., Мкртчян Э. А.* — Изучение кинетики окисления глицина персульфатом калия в водных растворах и определение констант элементарных актов . . . . . 819

## Неорганическая и аналитическая химия

- Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Саркисян Ж. В.* — К особенностям экстракции перренат-иона основным красителем—метиленовым зеленым . . 825
- Абрамян А. А., Мегроян Р. А., Кочарян А. А., Тевосян А. С.* — Применение продукта термического разложения перманганата калия, осажденного на асбесте или пемзе, в качестве катализатора сжигания и поглотителя при элементном анализе органических соединений . . . . 832

## Органическая химия

- Гуммель Д. О., Штенценбергер Г., Гайнен К. У., Розен Г.* — Термореактивные бис-малеимиды для высокотермостойких и высокопрочных материалов, армированных волокном . . . . . 838
- Саркисян К. Л., Минасян Т. Т., Бадаян Ш. О.* — Реакция непредельных соединений. XVIII. Взаимодействие галогенангидридов органических кислот с соединениями, содержащими сопряженные кратные связи 848
- Бадаян Ш. О., Восканян М. Г., Чобанян Ж. А.* — Реакции непредельных соединений. XIX. О новой реакции восстановительной дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов . . . . . 852
- Кочарян С. Т., Григорян Дж. В., Разица Т. Л., Восканян В. С., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CIV. Реакция циклизации . . . . . 861
- Аракелян С. В., Акопян С. М., Дангян М. Т.* — Синтез  $\alpha$ -алкил(арил)-N-( $\omega$ -аминогетраметил)- $\gamma$ -валеролактамов и соответствующих бис-лактамов 868
- Григорян Э. А., Сукиасян Г. Г., Мартirosян Г. Т.* — Алкилирование производных кислот стиролом в присутствии натрия . . . . . 872
- Маркарян Э. А., Аджибекия А. С., Карагезян С. Г.* — Синтез альдегидов, содержащих арильные и циклоалкильные фрагменты, из соответствующих нитрилов . . . . . 878
- Ирадян М. А., Торосян А. Г., Ароян А. А.* — Производные имидазола. V. Некоторые синтезы на базе 4(5)-арилимидазолов . . . . . 884
- Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.* — Биологически активные полимеры. VIII. Синтез сарколизинсодержащих поли- и сополипептидов . . . . . 890
- Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.* — Биологически активные полимеры. IX. Синтез сарколизинсодержащих полипептидов L-лизина и L-аспаргиновой кислоты . . . . . 896

## Краткие сообщения

- Вардамян Д. А., Шагинян А. А., Мелконян Л. Г.* — О зонах локализации молекул о-ксилола в мицеллах . . . . . 901
- Шагинян А. А., Айвазян О. М., Мелконян Л. Г.* — О влиянии концентрации ПАВ на кинетику сольubilизации субстрата . . . . . 904
- Есяян Э. В., Татевосян Г. Т.* — 2-[( $\alpha$ -2'-Метил-4'-карбоксифиноил-3')алкилбензимидазолы . . . . . 908

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Chshmartian J. H., Beylerian N. M., Mkrtchian E. H.</i> — Kinetics of Glycine Oxidation by Potassium Persulfate in Aqueous Solutions and Rate Constants the Elementary Steps . . . . . | 819 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## Inorganic and Analytical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Tarayan V. M., Mirzoyan F. V., Sarkissian Zh. V.</i> — On the Peculiarities of the Extraction of Perrhenate-Ion Basic Dye of Methyl Green . . .                                                                                                                    | 825 |
| <i>Abramian A. A., Meghroyan H. A., Kocharian A. A., Tevosian A. S.</i> — The Use of the Thermal Destruction Product of Potassium Permanganate Precipitated on Pumices Stone as a Catalyst and Absorber in the Elemental Microanalysis of Organic Compounds . . . . . | 832 |

## Organic Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Gumel D. O., Shtentsenberger G., Hqynen K. U., Rosen G.</i> — Thermoreactive bis-maleimides for Highly Thermostable and Durable Materials Reinforced with Fibres . . . . .                                                | 838 |
| <i>Sarkissian K. L., Minassian T. T., Budanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XVIII. The Interaction of Halogenanhydrides of Organic Acids with the Compounds Containing Conjugated Double Bonds . . . . . | 848 |
| <i>Budanian Sh. H., Voskanian M. G., Tchobanian G. A.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XIX. On New Reaction of Reductive Dehalodimerization of Vinylpropargylhalides . . . . .                                      | 852 |
| <i>Kocharian S. T., Grigorian J. V., Razina T. L., Voskanian V. S., Babayan A. T.</i> — Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CIV. The Cyclizations Reaction . . . . .                                | 862 |
| <i>Arakelian S. V., Hakopian S. M., Danghtian M. T.</i> — Synthesis of $\alpha$ -Alkyl(aryl)-N-( $\omega$ -aminothetramethyl)-Valerolactams and bis-lactams . . . .                                                          | 868 |
| <i>Grigorian E. A., Suklassian G. G., Martirosian G. T.</i> — The Alkylation of Acid Derivatives with Styrene in the Presence of Sodium . . . . .                                                                            | 872 |
| <i>Markarian E. A., Hajibekian A. S., Gharagezian S. G.</i> — Synthesis of Aldehydes Containing Aryl, Cycloalkyl Fragments from the Corresponding Nitriles . . . . .                                                         | 878 |
| <i>Iradian M. A., Torossian A. G., <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">Haroyan H. A.</span></i> — Imidazole Derivatives. V. Syntheses on the Basis of 4(5)-Arylimidazoles . . . . .                       | 884 |
| <i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.</i> — Biologically Active Polymers. VIII. Syntheses of Poly- and Copolypeptides Containing Sarcosine . . . .                                                                           | 890 |
| <i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.</i> — Biologically Active Polymers. IX. Synthesis of Polypeptides of L-lysine and L-aspartic Acid Containing Sarcosine . . . . .                                                       | 896 |

## Short Communications

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Vardanian J. A., Shahinian A. A., Melconian L. G.</i> — About Location Zones of Substratum Molecules in Micels . . . . .                                                           | 901 |
| <i>Shahinian A. A., Aivasian O. M., Melkonian L. G.</i> — About the Influence of Surface-active Compounds upon the Kinetics of Substrate Solubilization . . . . .                     | 904 |
| <i>Yessayan Z. V., <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">Tatevosian G. T.</span></i> — 2-[ $\alpha$ -(2'-Methyl-4'-Carboxyquinolyl-3')-Alkylbenzimidazoles . . . . . | 908 |