

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Դ Ի Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Դրի-
գորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան,
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Ք. Մարտիրոսյան,
Լ. Կ. Մելիքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Չուխաճյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Ռանսիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Բրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутиян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64+536.4+542.943

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ И ГЛИЦЕРИНА НА
 ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и Л. В. ЧАХОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XII 1973

Изучено влияние добавок аминоспиртов (моно-, ди- и триэтаноламинов), алкил-аминоспиртов (диэтилэтаноламин и этилдиэтаноламин), а также глицерина на термоокисление пленок ПВС.

Показано, что в присутствии добавок указанных аминоспиртов и алкиламиноспиртов скорость накопления перекисей в термоокисленных образцах ПВС уменьшается, а их растворимость увеличивается.

В присутствии добавок глицерина скорость накопления перекисей в термоокисленных образцах ПВС увеличивается, при этом увеличивается также растворимость образцов. Сделано предположение, что в присутствии добавок аминоспирта накопление перекисей в ПВС сопровождается сшивкой его макромолекул.

Рис. 4, библиографический список 9.

Из литературных данных по поглощению кислорода различными полимерами [1] следует, что поливиниловый спирт (ПВС) относится к легко окисляющимся полимерам. В отсутствие света и кислорода может иметь место чисто термическая деструкция ПВС, которая начинается с его дегидратации. Способность ПВС к дегидратации зависит от катализатора, примененного при его получении [2—4]. Возникающие при этом двойные связи в молекуле ПВС являются наиболее поддающимися действию O_2 , причем к каждой двойной связи присоединяются два атома кислорода с образованием перекисей, распадающихся далее с образованием активных центров. В результате окисления ухудшаются механические и оптические свойства ПВС, уменьшается его растворимость в воде.

Цель данной работы — изучение кинетики окисления ПВС и влияние на этот процесс добавок ряда аминоспиртов (оснований) и глицерина, применяемых в технике в качестве пластификаторов к ПВС [5].

Экспериментальная часть

Окисление ПВС проводилось в пленках (толщиной не более 0,03 мм) в постоянном токе кислорода при $137 \pm 2^\circ$. Пленки готовились

на гладком стекле из водных растворов ПВС, содержащих в случае необходимости определенные добавки.

Для изучения кинетики окисления ПВС применен метод иодометрического определения перекисных (или гидроперекисных) групп в образцах и степень их растворимости.

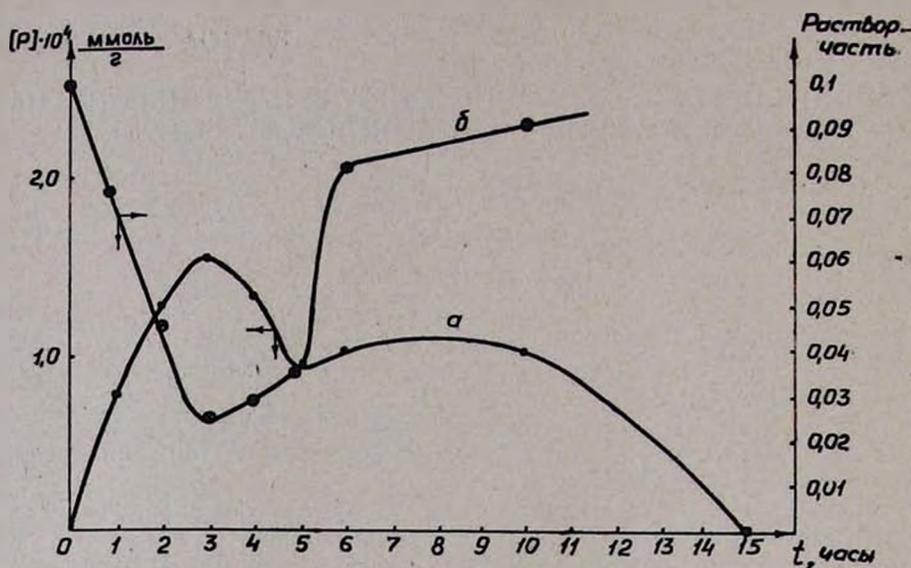


Рис. 1. Зависимость накопления перекисей (кр. а) и растворимой части (кр. б) от времени термоокисления ПВС.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления перекисей в ПВС при окислении его кислородом (кр. а), а также зависимость растворимой части ПВС от времени его термоокисления (кр. б). При окислении ПВС кислородом образуется титруемая перекись, концентрация которой во времени проходит через максимум (соответствующий 0,16 ммоль перекиси на 1 г полимера), что указывает на ее неустойчивость в этих условиях. Образованные перекиси разрушаются также в водных растворах при комнатной температуре, а еще быстрее в термостате при 60—70°.

В дальнейшем изучение термоокисления ПВС ограничивалось 6 час., т. к. при большей продолжительности процесса превалирует распад перекисей.

Растворимость образцов ПВС (кр. б, рис. 1) в начале окисления уменьшается при одновременном увеличении концентрации перекисных групп. При продолжительности окисления в течение 3 час. и более концентрация перекисей уменьшается, а доля растворимой части увеличивается. Можно предположить, что образование перекисей в ПВС приводит к сшивке его макромолекул, а их распад сопровождается разрушением межмолекулярных связей в термоокисленном ПВС.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления перекисей в ПВС в присутствии моно-, ди- и триэтанолamina. Концентрация добавок соответствующих аминов $[A] = \text{const} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль на 1 г полимера выбрана так, чтобы можно было проследить за образованием перекисей в окисляемых образцах. Из кривых видно, что скорость накопления перекисей в ПВС уменьшается, причем по эффективности стабилизирующего действия аминоспирты можно расположить в ряд: моноэтанол-амин > диэтаноламин > триэтаноламин. При термоокислении ПВС стабилизирующее действие оказывают также алкиламиноспирты—диэтилэтаноламин и этилдиэтаноламин.

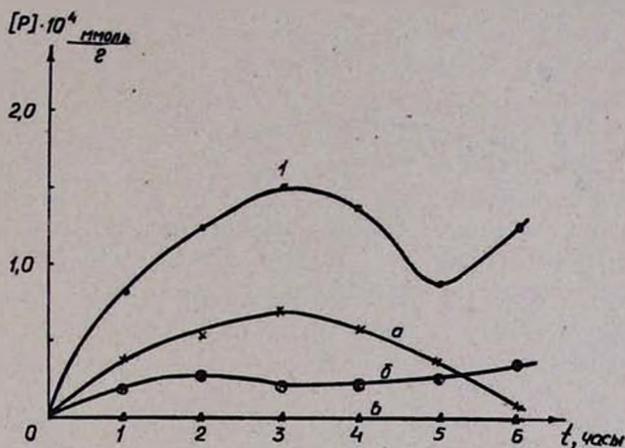


Рис. 2. Зависимость накопления перекисей от времени термоокисления ПВС в присутствии добавок аминоспиртов: а — триэтанолamina; б — диэтанолamina; в — моноэтанолamina; 1 — чистый ПВС.

Характерно, что растворимая часть образцов ПВС, термоокисленных в присутствии аминоспиртов и алкиламиноспиртов, больше, чем растворимость образцов без этих добавок.

Изучено также влияние добавок глицерина на термоокисление ПВС (рис. 3).

Как видно из кривых, скорость накопления перекисей в ПВС увеличивается. При этом увеличивается также доля растворимой части термоокисленных образцов (рис. 4). Это указывает на то, что в присутствии глицерина меняется механизм образования титруемых перекисей—они образуются без сшивки макромолекул ПВС, т. к. растворимость образцов ПВС увеличивается с самого начала термоокисления или же термоокисление образцов сопровождается деструкцией макромолекул.

Обсуждение результатов

Уменьшение скорости накопления перекисей в термоокисляемых образцах ПВС в присутствии аминоспиртов и алкиламиноспиртов объяс-

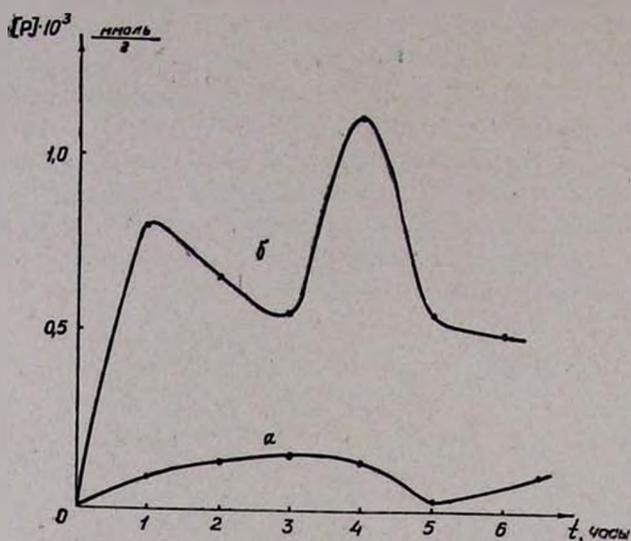


Рис. 3. Зависимость накопления перекисей в присутствии добавок глицерина от времени термоокисления ПВС; $[Гл]=3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г полимера, б — чистый ПВС; а — с добавкой глицерина.

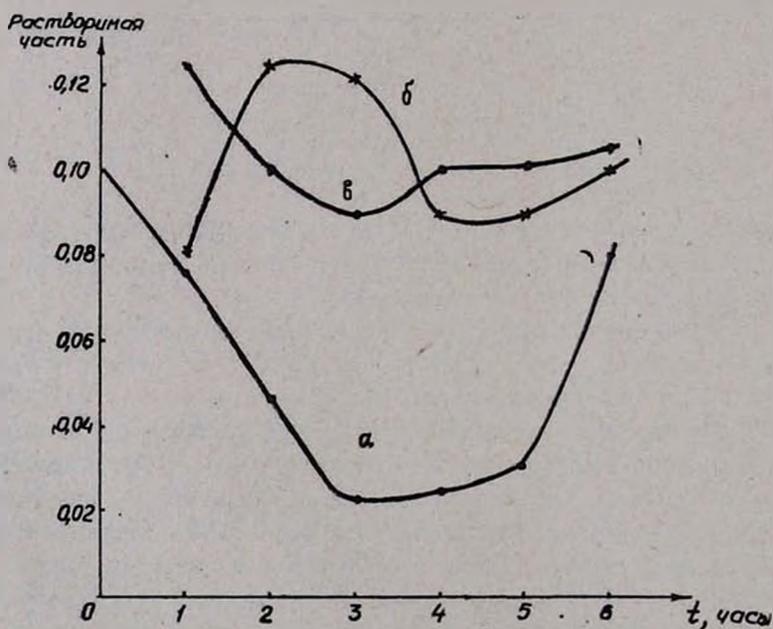


Рис. 4. Зависимость растворимой части от времени термоокисления ПВС; а — чистый ПВС; б — добавка глицерина; в — добавка моноэтаноламина.

яется взаимодействием указанных азотсодержащих соединений с образующимися при окислении ПВС перекисями. Внесенные добавки не предотвращают образование перекисей, но в их присутствии полимерные перекиси разрушаются без образования новых активных центров. Следовательно, указанные аминспирты при концентрации больше $3,2 \cdot 10^{-1}$ моль/г полимера могут явиться эффективными стабилизаторами при термоокислении ПВС.

Полученный ряд стабилизирующего действия аминспиртов совпадает с рядом их скоростей взаимодействия с гидроперекисями [6,7] в воде.

В изучаемом нами термоокислении ПВС образуются титруемые перекиси, которые затем распадаются с образованием свободных радикалов, которые и индуцируют окисление глицерина. Следовательно, наличие глицерина в реакционной смеси может служить кинетическим индикатором наличия в системе свободных радикалов.

Глицерин не окисляется такими окислителями как персульфат калия, однако окисляется ион-радикалами SO_4^- , образующимися при термическом распаде персульфата [9].

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что аминспирты оказывают стабилизирующее действие на термоокисление ПВС, а добавки глицерина, применяемого в производстве в качестве пластификатора к ПВС, существенно ухудшают его стабильность к термоокислению.

ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԳԼԻՑԵՐԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ԶԵՐՄԱՕՔՍԻԿԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Վ. ԶԱԽՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլսպիրտի թթվածնով 137° ջերմաօքսիդացման կինետիկան և ամինոսպիրտների ու գլիցերինի ազդեցությունը այդ պրոցեսի վրա:

Յուլյց է տրված, որ ամինոսպիրտների և ալկիլամինոսպիրտների ներկալուծյամբ պերօքսիդների առաջացման արագությունը ՊՎՍ-ում փոքրանում է և որ ամինոսպիրտները ըստ ՊՎՍ ջերմաօքսիդացման ինհիբիցիոնող ազդեցության դասավորվում են՝ մոնոէթանոլամին > դիէթանոլամին > տրիէթանոլամին: ՊՎՍ լուծվող մասի կախումը նրա ջերմաօքսիդացման ժամանակից անցնում է մինիմումով, որը ըստ ժամանակի համընկնում է 1-ին կորի մաքսիմումի հետ: Ամինոսպիրտների և ալկիլամինոսպիրտների ներկալուծյամբ ջերմաօքսիդացման ՊՎՍ լուծելիությունը գերազանցում է մաքուր ՊՎՍ լուծելիությանը: Գլիցերինի ներկալուծյամբ ջերմաօքսիդացված ՊՎՍ-ում պերօքսիդների քանակը և նմուշների լուծելիությունը մեծանում է համեմատած մաքուր ՊՎՍ հետ: Ենթադրվում է, որ գլիցերինը ենթարկվում է ինդուցված օքսիդացման:

THE INFLUENCE OF AMINES AND GLYCEROL
ON THE THERMOOXIDATION RATE OF POLYVINYLALCOHOL

M. G. GEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN and L. V. CHAKHOYAN

The polyvinylalcohol thermooxidation kinetics has been studied in the presence of amines and glycerol and in their absence. It is established that amines, as well as aminoalcohols, decrease the thermooxidation rate, while in the presence of glycerol the oxidation rate becomes greater than it was in its absence.

The difference between aminoalcohol and glycerol influence is examined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I, М—Л, 1960.
2. В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106 (1946).
3. С. Ушаков, И. Арбузова, Е. Ростовский, ЖПХ, 19, 1128 (1946)
4. С. Ушаков, Р. Гавурина, Х. Цубина, Исследования в области высокомолекулярных соединений, М—Л, 1949
5. С. Воюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, М., 1960.
6. С. Григорян, Автореферат канд. дисс., Ереван.
7. Б. Одабашян Автореферат канд. дисс., Ереван (1972).
8. Н. Бейлерян, Автореферат канд. дисс., Ереван (1962).
9. А. Самвелян, Автореферат канд. дисс., Ереван (1969).

ИНТЕНСИВНОСТЬ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ В НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНАХ И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Ф. С. КИНОЯН, А. В. МУШЕГЯН и Э. О. ЧУХАДЖЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1973

Получены экспериментальные значения мольного погашения кратных связей некоторых 3-винилпропаргильных, 3-арилпропаргильных аминов и их четвертичных аммониевых солей. Интенсивность тройной связи в солях увеличена, в аминах же сильно понижена. В аминах предполагается внутримолекулярное $p-\pi$ взаимодействие.

Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее нами было высказано предположение, что гетероатом с неподеленной парой электронов, находящийся в α -положении к ацетиленовой связи, вызывает внутримолекулярное $p-\pi$ взаимодействие, влияющее на интенсивность тройной связи [1—3]. В последнее время возможность $p-\pi$ взаимодействия высказывалась и другими авторами [4].

Изучение спектров ацетиленовых аминов и их солей могло внести некоторую ясность в обсуждаемый вопрос. В связи со сказанным объектами исследования явились 3-винил- и 3-арилпропаргильные амины и их четвертичные аммониевые соли. В табл. 1 приведены частоты валентных колебаний ацетиленовых групп и соответствующие значения мольного погашения.

Для всех изученных аминов наблюдается полоса в области 2230—2250 см^{-1} , интенсивность которой меняется в пределах 2—4 ед. Полученные значения частот и интенсивностей не отличаются от обычных значений для ацетиленовых спиртов, эфиров, ацетатов и т. д. [1]. Следовательно, для аминов также можно предположить взаимодействие свободной электронной пары азота α -положения с π -электронной орбиталью ацетиленовой связи.

В ИК спектрах солей частота колебания ацетиленовой связи уменьшается на 5—15 см^{-1} , интенсивность же возрастает в 20—40 раз. Такое сильное увеличение интенсивности происходит, по-видимому, за счет исчезновения неподеленной электронной пары и появления электроно-акцепторной группы.

Для исключения влияния эффекта поля спектр бромистого метилдиэтил-(3-фенилпропаргил)аммония был снят в различных растворителях (хлористый метилен, бензол, диоксан, нитрометан, метанол). При

этом заметного изменения интенсивности частот не наблюдалось. С другой стороны, если эффект поля влияет на интенсивность тройной связи, то он должен также влиять на интенсивность винильной группы (табл. 2). Однако, как показали наши опыты, при переходе от метилаллил(3-винилпропаргил)амин к бромистому диметилаллил(3-винилпропаргил)-аммонию интенсивность $-\text{CH}=\text{CH}_2$ группы не меняется.

Таблица 1

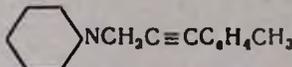
Соединение	Частота, см^{-1}	В растворе	В чистом виде
I $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	2245	1,71	1,47
Ia Бромметилат I	2240 2266 (сл)	74	
II 	2250	3,2	2,9
Бромметилат II	2245	71	
Бромаллилат II	2245	80	
III $\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	2255	4,19	4,26
Бромметиллат III	2240 2260 (сл)	63	
IV $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2250	2,21	2,14
Бромпропаргилат IV	2130 2240	50 65	

Таблица 2

Соединение	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\epsilon_{\text{C}=\text{C}}$ в растворе	$\epsilon_{\text{C}=\text{C}}$ в чистом виде	$\nu_{-\text{CH}=\text{CH}_2}$	$\epsilon_{-\text{CH}=\text{CH}_2}$ в растворе	$\epsilon_{-\text{CH}=\text{CH}_2}$ в чистом виде	$\nu_{-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}$	$\epsilon_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}$ в растворе	$\epsilon_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}$ в чистом виде
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	2228	3,24	3,08	1618	38	41	1640	20	18
$\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{Br}^- \\ \text{N}^+ \end{matrix} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	2255	48		1610	36		1645	17	
$\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{Br}^- \\ \text{N}^+ \end{matrix} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	2217	сл							

В случае аминов в качестве растворителя употребляли CCl_4 , а в случае четвертичных аммониевых солей — CH_2Cl_2 .

ИК спектры получены на приборах ИР-10 и ИКС-14А. Интенсивность полос поглощения измерялась в чистом виде при толщине слоя 0,11 мм, а для растворов в тетрачлоруглероде с концентрацией 1,8—2,2 моль/л—при толщине 0,264 мм.

Четвертичные аммониевые соли измерялись в растворе метилхлорида концентрации 0,8—1,2 моль/л. Синтез и химические свойства исследуемых веществ описаны в [5,6]. Чистота продуктов определялась хроматографически.

ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՇԱՐՔ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐՈՒՄ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ և Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

Որոշված է մի շարք 3-վինիլ- կամ 3-արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող երրորդային ամինների և նրանց շորրորդային ամոնիումական աղերի կրկնակի և եռակի կապերի մոլային մարման գործակցի արժեքները, ինքնադրվում է, որ այդ ամիններում գործում է ներմոլեկուլային փոխազդեցություն, որը խիստ ազդում է ացետիլային կապի ինտենսիվության վրա: Չորրորդային ամոնիումական աղերում փոխազդեցության հնարավորությունը բացառված է, որի հետևանքով և մեծանում է եռակի կապի ինտենսիվությունը:

THE INTENSITY OF ACETYLENIC BOND IN SOME TERTIARY AMINES AND THEIR QUATERNARY AMMONIUM SALTS

F. S. KINOYAN, A. V. MOUSHEGHIAN and E. H. CHUKHAJIAN

The experimental molar liquidation values of double and triple bonds in some 3-vinylpropargyl-, 3-arylpropargyl amines and their quaternary ammonium salts have been obtained. It is supposed that the intensity of acetylenic bond is greatly effected by intramolecular interaction in the amines, whereas the absence of such an interaction in quaternary ammonium salts leads to the increase in triple bond intensity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Мушегян, Ш. О. Баданян, Ф. С. Киноян, Н. О. Зулумян, Арм. хим. ж., 24, 939 (1971).
2. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 25, 3 (1972).
3. А. В. Мушегян, Р. К. Алиев, С. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 436 (1973).
4. Сиб. совещ. по спектроскопии (Иркутск, 5—8 сент. 1972 г.), Тез докл., ч. I, Молекулярная спектроскопия, стр. 47, 93.
5. А. Т. Бабаян, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894 (1969).
6. Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, А. Т. Бабаян, ЖОРХ, № 1, 46 (1974).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1 + 546.35 + 456.36 + 456.654

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
 СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЕ ФТОРИДЫ РУБИДИЯ,
 ЦЕЗИЯ, ЛАНТАНА И ПРАЗЕОДИМА

VII. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМ $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$

Г. Г. БАБАЯН, Р. Т. МҚРТЧЯН и К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 X 1973

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и кристаллооптического анализов изучена диаграмма состояния системы $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ и показано, что в системе образуются непрерывные твердые растворы.

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

Проводилось исследование системы $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ методом дифференциально-термического анализа (ДТА) путем регистрации кривых охлаждения [1]. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы $Rb_3AlF_6-Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ в продолжение наших исследований по изучению систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия и лантана [2,3].

Экспериментальная часть

Необходимые для исследований сложные фториды рубидия, цезия и празеодима были приготовлены из химически чистых реактивов RbF , PrF_3 , AlF_3 и CsF в платиновой посуде по методике, описанной в [2]. Для построения диаграммы плавкости исследуемой системы было изучено 14 образцов, содержащих от 100% Rb_3PrF_6 до 100% Cs_3AlF_6 .

Кристаллооптические исследования синтезированных фаз проведены под микроскопом МИН-8. Характер формы частиц всех исследуемых образцов, полученных при остывании расплавов, говорит об их кристалличности.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре УРС-50И. На рис. 1 приводится штрихрентгенограмма исходных продуктов и четырех образцов из области твердого раствора μ . Явно наблюдается увеличение межплоскостных расстояний, что указывает на образование твердого раствора замещения.

Температурные эффекты на термограммах, отвечающие фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов, были определены по методике, аналогичной описанной в [2].

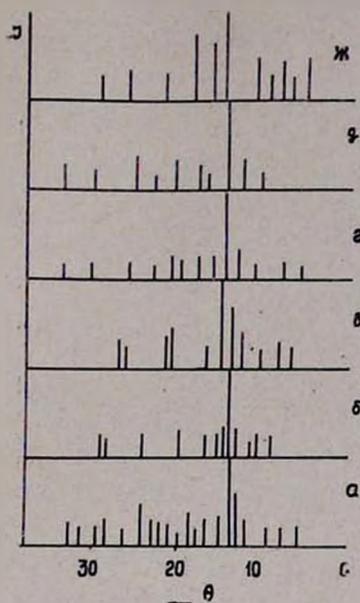


Рис. 1. Штрихрентгенограмма образцов в системе $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$: а — Rb_3PrF_6 ; б — 90 мол. % Rb_3PrF_6 ; в — 70 мол. % Rb_3PrF_6 ; г — 50 мол. % Rb_3PrF_6 ; д — 20 мол. % Rb_3PrF_6 ; ж — Cs_3AlF_6 .

По результатам термографического анализа построена диаграмма плавкости системы $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ (рис. 2). Кристаллооптические и рентгенографические исследования образцов подтверждают правильность построенной диаграммы (см. табл.).

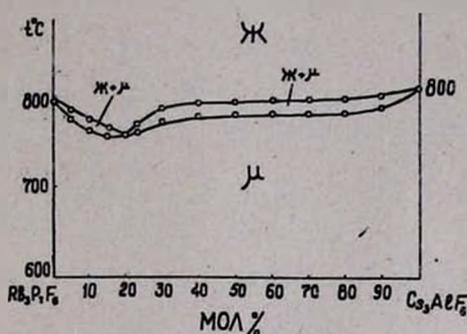


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$.

Диаграмма плавкости системы $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ представляет собой непрерывный ряд твердых растворов с минимумом.

Таблица

Результаты кристаллооптических исследований

Содержание Rb_3PrF_6 в образце, мол. %	Описание микроструктуры
100	Образец состоит из чешуйчатых, пластинчатых зерен и агрегатных скоплений изотропного образования. Показатель преломления $N_{cp} = 1,430$.
90	Представлен изотропной фазой с тонкодисперсными анизотропными кристаллическими включениями, которые имеют зародышевый характер. $N_{cp} = 1,430$.
60	Представлен образованием в виде округленных и бесформенных зерен изотропного характера с $N_{cp} = 1,425$.
10	Полностью представлен изотропной фазой чешуйчатого, пластинчатого и таблитчатого облака. Цвет слабо-серый. $N_{cp} = 1,467$.

ՌՈՒՐԻԴԻՈՒՄԻ, ՑԵԶԻՈՒՄԻ, ԼԱՆՏԱՆԻ ԵՎ ՊՐԱԶԵՈՆԻՄԻ ԲԱՐԴ
ՅՏՈՐԻԿՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՑԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

VII. $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ ՀԱՄԱԿԱՐԴԻ ՀԱՆՈՒՑՔԱՅԻՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ Լ Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔՆԵԼՅԱՆ

Թիրմագրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենոպրաֆիկ մեթոդով ուսումնասիրված է $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ համակարգը, Ցույց է տրված, որ այդ համակարգի հալույթային դիագրամը պատկերում է իրենից անընդհատ պինդ լուծույթներ ներկայացնող բինար համակարգ:

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF SYSTEMS INCLUDING
COMPLEX FLUORIDES OF RUBIDIUM, CESIUM, LANTANUM
AND PREZEODINIUM

VII. MELTING DIAGRAM OF $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$

H. G. BABAYAN, R. T. MKRTCHIAN and K. A. TER-ARAKELIAN

The melting diagram of $Rb_3PrF_6-Cs_3AlF_6$ system has been studied by thermographical, optical and X-ray methods and the presence of a binary system of continuous solid solutions is demonstrated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабалян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).
2. Г. Г. Бабалян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Арм. хим. ж., 26, 114 (1973).
3. Г. Г. Бабалян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 130 (1973).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ
 СИСТЕМЫ $P_2O_5-LaF_3-RF_2$ МЕТОДОМ
 ИК СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. МАРГАРЯН, Г. П. НИКОЛИНА и Д. С. АРУТЮНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 28 IX 1973

Показано, что общим для всех спектров является наличие поглощений анионов типа метафосфата. В области $760-730\text{ см}^{-1}$ обнаружены мотивы монофторфосфатного аниона $[PO_3F]^{2-}$.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

В последние годы широко исследуются фторбериллатные и фторфосфатные стекла с целью получения новых оптических сред. Авторы [1—5] изучали фторфосфатные стекла на основе $Al(PO_3)_3$, $BaPO_3F$, $NaPO_3$ и других фосфатов. Однако в литературе не встречаются фторфосфатные стекла на основе P_2O_5 и LaF_3 .

Для исследования выбраны системы $P_2O_5-LaF_3-BaF_2$ и $P_2O_5-LaF_3-MgF_2$, в которых были определены границы кристаллизующихся составов [6,7]. Стекла синтезированы при $1250-1300^\circ$ в атмосфере сухого аргона в стеклоглеродных тиглях марки СУ-2000. P_2O_5 вводили в стекло через соль однозамещенного фосфорнокислого аммония марки «ч. д. а», BaF_2 —«ч.», LaF_3 —«х. ч.», MgF_2 —«х. ч.». ИК спектры поглощения записаны на приборе ИКС-14А с образцов, осажденных из спиртовой суспензии на пластинки КВг, и образцов порошков, распределенных в вазелиновом масле.

Для выяснения новообразованных мотивов в выбранных составах исследуются ИК спектры шихты, нагретые от 700 до 1200° .

Результаты ИК исследования представлены на рис. 1 и 2. В табл. 1 и 2 приводятся температура, составы, номера спектров и волновые числа.

Записанные спектры можно разделить на несколько групп, к каждой из которых отнесены позиции составов, имеющих идентичные спектры поглощения. Общим для всех спектров является наличие поглощений анионов типа щелочных метафосфатов [8—10]. Об этом свидетельствуют спектры поглощения в области $1325-1250\text{ см}^{-1}$, отвечающие связи $P=O$.

Компоненты спектров P_2O_5 [7] сохраняются во всех образцах, особенно в области $1350-900\text{ см}^{-1}$.

Образцы, полученные при высоких температурах (1200°), имеют сглаженные формы спектров (рис. 1, кр. 4, 5, 6, 7, 10; рис. 2, кр. 2, 4, 6).

При нагревании (700°) в составах 1, 2, 3, 8 (табл. 1, рис. 1) и 3 (табл. 2, рис. 2) в шихте сохраняются кристаллические упорядоченные мотивы. Состав 3 (табл. 2, рис. 2) сохраняет кристаллические продукты до 1100° . При 1200° образуется стекло.

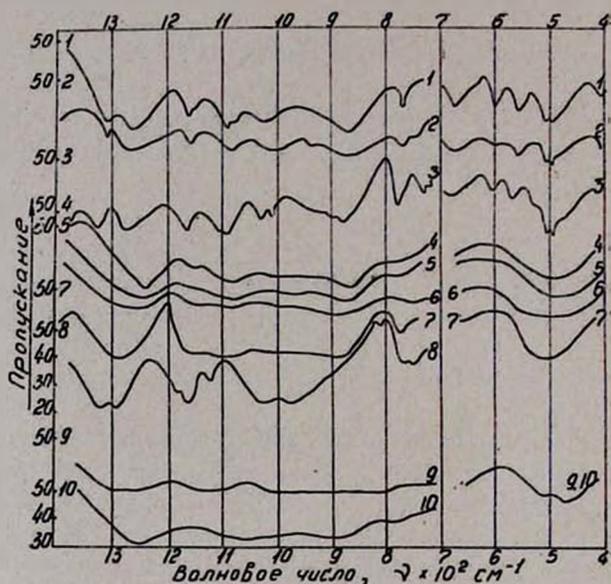


Рис. 1. Спектры составов в системе $P_2O_5-LaF_3-BaF_2$.

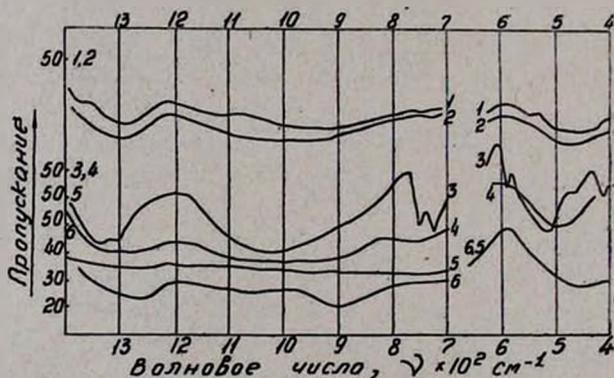


Рис. 2. Спектры составов в системе $P_2O_5-LaF_3-MgF_2$.

Состав 1 (табл. 1, рис. 1) до 700° сохраняет кристаллический $Ba(PO_3)_2$, образующийся в точках 2, 3 (табл. 1, рис. 1), но в этих позициях есть и поглощения при $1110, 950-925, 890, 750-730 \text{ см}^{-1}$, проявляющиеся наиболее четко в точке 3 (табл. 1, рис. 1). Кроме того, наблюдаются поглощения в области КВг ($525, 470 \text{ см}^{-1}$), которые можно отнести к колебанию аниона $[P_2O_7]^{4-}$.

Таблица 1

Температура, °C	№ спектра	P ₂ O ₅ , % вес.	LaF ₃ , % вес.	BaF ₂ , % вес.	Волновые числа в ИК спектрах, см ⁻¹
700	1	50	5	45	1325, 1300, 1260, 1160, 1090, 1080, 1030, 870, 770, 680, 605, 560, 510, 500, 405
700 700	2	50 50	10 15	40 35	1310, 1265, 1160, 1085, 1030 — 1010, 950—925, 870, 770, 750; 680, 605, 560, 510, 500, 405
700	3	45	—	55	1325, 1275, 1160, 1105, 1090, 1030, 1010, 925, 890, 875, 775, 680, 605, 560, 525, 510, 500, 470, 405
1200 1200 700—1000	4	50 70 80	5 10 20	45 20 —	1235, 1150—1125, 1080, 865, 785, 515—460
1200	5	50	10	40	1235, 1150—1125, 1080, 865, 785, 515—460
700—1200 700—1200	6	60 60	10 20	30 20	1260—1240, 1150—1125, 1070— 1060, 885, 775, 560—440
700, 1200 700, 1200	7	80 45	— —	20 55	1250—1225, 1160—1130, 1100, 860, 535—480
700—900	8	85	15	—	1320, 1290, 1180, 1160, 1125, 1030—1000, 975, 810, 760, 755
700	9	80	10	10	
1200	10	80	10	10	

Таблица 2'

Температура, °C	№ спектра	P ₂ O ₅ , % вес.	LaF ₃ , % вес.	MgF ₂ , % вес.	Волновые числа в ИК спектрах, см ⁻¹
900 1000—1200	1	70	20	10	1325—1300, 1285, 1150—1075, 975—915, 550, 515—425
900—1100	2	70	20	10	1285, 1060—915, 500—460
1200	3	75	—	25	1340, 1310, 1050, 750, 725, 590, 510, 470, 410
700	4	75	—	25	1300—1250, 1100—875, 500
900—1100	5	90	5	5	
	6	90	5	5	

Точка 8 85P₂O₅—15LaF₃ (табл. 1, рис. 1) области 700—900° содержит кристаллические продукты со спектром, близким к La(PO₃)₃. Наличие поглощений в области 760—730 см⁻¹ в вышеописанных композициях может свидетельствовать о наличии связи P—F монофторфосфатного аниона [PO₃F]²⁻, сохраняющегося в магниевых и лантановых составах до более высоких температур (рис. 1, кр. 8, рис. 2, кр. 3), чем в бариевых.

В спектрах стекол, содержащих 70—90 вес. % P₂O₅ (рис. 2), полосы поглощения настолько диффузные, что невозможна идентификация кон-

кратных полос поглощений (табл. 2, составы 1, 2, 4, 5, 6), т. к. в каждой такой полосе могут содержаться поглощения веществ разнородных связей [11]. Вероятно, поэтому не удается обнаружить существенной разницы между спектрами стекол (см. табл. 1, рис. 1 табл. 2, рис. 2).

Спектры стекол составов $50P_2O_5-45BaF_2-5LaF_3$, $80P_2O_5-20LaF_3$, $70P_2O_5-20CaF_2-10LaF_3$, $50P_2O_5-30BaF_2-10LaF_3$, $45P_2O_5-55BaF_2$, $60P_2O_5-30BaF_2-10LaF_3$, $60P_2O_5-20BaF_2-20LaF_3$, $80P_2O_5-20BaF_2$ характеризуются наличием поглощений в одних и тех же областях спектра. Отличие можно проследить только в различном соотношении интенсивностей полос. При движении точки $50P_2O_5-45BaF_2-5LaF_3$ ($70P_2O_5-20BaF_2-10LaF_3$, $80P_2O_5-20LaF_3$) к $45P_2O_5-55BaF_2$ увеличивается интенсивность полосы $1150-1125\text{ см}^{-1}$. Таким образом, в составе $45P_2O_5-55BaF_2$ она по интенсивности становится почти равной полосе $1100-1080\text{ см}^{-1}$. Одновременно можно отметить некоторый сдвиг почти всех поглощений в коротковолновую часть спектра. Наблюдаемые изменения могут быть свидетельством усиления степени деполитимеризации фосфатных мотивов стекол и накопления в строении стекла обрыва цепей меньшей протяженности. При этом возможно также изменение некоторых физико-химических свойств.

ՆՏՈՐՆՈՍՖՍԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ
 $P_2O_5-LaF_3-RF_2$ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԿԱՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈՒՌՈՎ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Պ. ՆԻԿՈՒԼԻՆԱ ԵՎ Ժ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են $P_2O_5-LaF_3-BaF_2(MgF_2)$ սիստեմի բաղադրույթունների իվ սպեկտրները, որոնք ենթարկվել են ջերմային մշակման $700-1200^\circ$ -ի սահմաններում:

Հայտնաբերված է, որ մետաֆոսֆատային տրպի անիոնի կլանումը ($P=O$, $1325-1250\text{ սմ}^{-1}$) հանդիսանում է ընդհանուր բոլոր հետազոտված սպեկտրներում:

$760-730\text{ սմ}^{-1}$ տիրույթում նկատվում է մոնոֆոսֆատային անիոնի ին $[PO_3F]^{2-}$ բնորոշ տատանումներ:

IR SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE STRUCTURE OF
 FLUOROPHOSPHATE GLASSES IN THE $P_2O_5-LaF_3-RF_3$ SYSTEM

A. A. MARGARIAN, G. P. NIKOLINA and J. S. HAROUTYUNIAN

The IR spectra as a function of compositions has been studied in $P_2O_5-LaF_3-BaF_2(MgF_2)$ system, in the range of $700-1200^\circ$.

It has been shown that metaphosphate type of anion is common for all the spectra and definite characteristic vibrations of the anion (PO_3F) are observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Лейдторп, В. Д. Халилев, К. С. Евстропьев, Ж. неорг. материалы, 6, 1373 (1970), 6, 1715 (1970).
2. W. Yahn, *Glastechn. Ber.*, 34, 107 (1961).
3. K. H. Sun, L. H. Huggins, *Pat. USA*, № 2511224 (1950).
4. Л. А. Голубцов, В. Д. Халилев, Г. Т. Петровский, *Оптическое стекло*, Авт. свид. № 268619 (1970).
5. Л. Н. Урусовская, В. Н. Костомарова, Р. И. Синикас, *Ж. прикл. химии*, 41, 500 (1968).
6. А. А. Маргарян, Д. С. Арутюнян, *Ж. неорг. материалы*, 8, 972 (1972).
7. А. А. Маргарян, Д. С. Арутюнян, *Материалы конференции молодых ученых и специалистов ИОНХ АН Арм. ССР*, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1973.
8. D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, 493, 4555.
9. Э. В. Полетаев, Ю. А. Кушников, А. Е. Шаламов, *Тр. института хим., наук АН Каз. ССР*, 16, 99 (1967).
10. А. Б. Бектуров, Ю. А. Кушников, Д. З. Сераземдинов, Э. В. Полетаев, М. А. Деканбаев, *Ж. неорг. материалы*, 5, 1812 (1969).
11. А. Г. Власов, А. Ф. Позубенков, Н. А. Савченко, В. А. Флоринская, Т. Е. Чеботарева, Э. Ф. Чернева, *Инфракрасные спектры щелочных силикатов*, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 180.

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ—
 АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

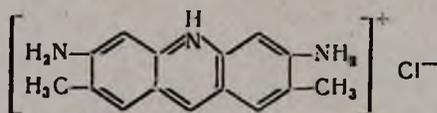
Поступило 10 VII 1974

Предложен метод экстракционно-абсорбциометрического определения рения акридиновым желтым (АЖ). В качестве экстрагента применена смесь дихлорэтан: ацетон (1:1). При оптимальной кислотности водной фазы ($\text{pH}=2,3-5,3$ по H_3PO_4) перренат АЖ практически переходит в органическую фазу. Подчиняемость закону Бера соблюдается в интервале 1—20 $\mu\text{г}$ Re в 5 мл экстракта. Перренат-ион взаимодействует с катионом АЖ в мольном отношении 1:1. Изучено влияние молибдена, ванадия, вольфрама на избирательность экстракции перрената АЖ.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее были разработаны экстракционно-абсорбциометрические и экстракционно-флуориметрические методы определения микрограммовых количеств рения основными красителями акридинового ряда—акридиновым оранжевым и акрифлавином [1—4].

Данное исследование посвящено изучению возможностей применения аналога акридинового оранжевого и акрифлавина—основного красителя—акридинового желтого (АЖ).



Экспериментальная часть

Запасной $5,4 \cdot 10^{-3}$ M водный раствор перрената аммония готовили из дважды перекристаллизованной соли. Измерения оптических плотностей экстрактов образующегося трехкомпонентного соединения проводили на спектрометре СФ-4А. Равновесные значения рН водной фазы измеряли на потенциометре ЛПУ-01. Из апробированных растворителей в качестве экстрагентов наиболее пригодными оказались бинарные смеси дихлорэтана с ацетоном, извлекающие ионный ассоциат рения и почти не извлекающие простую соль реагента (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстрактов* от состава экстрагирующей смеси и природы кислоты в водной фазе

$[ReO_4^-] = 1,08 \cdot 10^{-5} M$, $[АЖ] = 1,92 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 3$

Среда	Экстрагирующая смесь		A_0	A
H_3PO_4	Дихлорэтан : ацетон	9 : 1	0,007	0,106
	"	8 : 2	0,033	0,160
	"	6 : 4	0,040	0,160
	"	5 : 5	0,048	0,185
H_2SO_4	Дихлорэтан : ацетон	9 : 1	0,033	0,09
	"	8 : 2	0,039	0,155
	"	1 : 4	0,048	0,170
	"	5 : 5	0,065	0,180
HCl	Дихлорэтан : ацетон	9 : 1	0,025	0,105
	"	8 : 2	0,033	0,150
	"	6 : 4	0,032	0,166
	"	5 : 5	0,040	0,200

* A_0 — оптическая плотность „холостого“ опыта, измеренная по отношению к органическому растворителю; A — оптическая плотность экстракта ионного ассоциата, измеренная по отношению к „холостому“ опыту.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что независимо от природы кислоты наибольшее извлечение образующегося соединения рения наблюдается при соотношении дихлорэтан: ацетон = 1:1.

Спектр поглощения экстракта перрената АЖ, полученного из фосфорнокислой водной фазы, приведен на рис. 1.

Максимум светопоглощения наблюдается при 455—460 нм, где поглощение «холостого» опыта незначительно.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была исследована зависимость оптической плотности дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената АЖ от кислотности водной фазы (рис. 2).

Постоянная и максимальная оптическая плотность экстракта перрената АЖ достигается при извлечении из фосфорнокислой водной фазы (pH 2,3—5,3). В условиях оптимальной кислотности однократная экстракция достаточна для практически полного извлечения рения. Фактор извлечения равен 0,92. Экстракты соединения перрената АЖ, как и экстракты «холостых» проб, устойчивы в течение 1 рабочего дня. Для достижения постоянной оптической плотности достаточно 2 мл $4,8 \cdot 10^{-4} M$ водного раствора акридинового желтого в 5 мл водной фазы. В найденных оптимальных условиях кислотности и концентрации реагента равновесие в исследуемой двухфазной системе устанавливается при встряхивании в течение 1 мин. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается до 20 мкг рения в 50 мл экстракта.

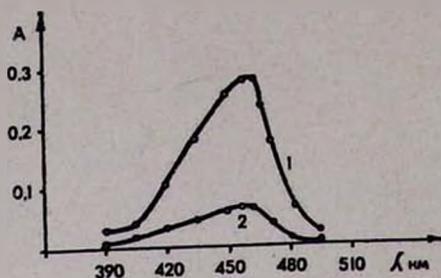


Рис. 1. Спектры поглощения дихлорэтан-ацетоновых экстрактов: 1 — перрената АЖ; 2 — „холодого“ опыта.

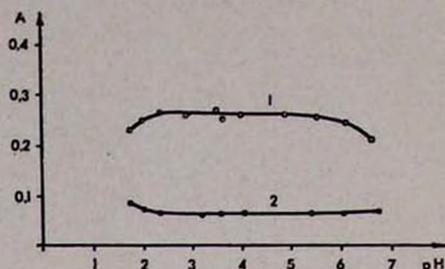


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы: 1 — перрената АЖ; 2 — „холодого“ опыта; $[Re] = 1,08 \cdot 10^{-5}$ М, $[AJ] = 1,92 \cdot 10^{-4}$ М. $V_{орг.} = V_{вод.} = 5$ мл, $\lambda = 455$ н.м., $b = 5$ мм.

На основании данных калибровочного графика было найдено среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения для экстракта перрената АЖ при $\lambda_{455} = 3,5 \cdot 10^4$. Соотношение компонентов в перренате АЖ определено методом изомольных серий с применением экстракции (рис. 3) и методом «сдвига равновесия» (рис. 4). В логарифмических координатах зависи-

мость образования исследуемого соединения от концентрации красителя и перренат-иона носит линейный характер и тангенс угла наклона близок к единице.

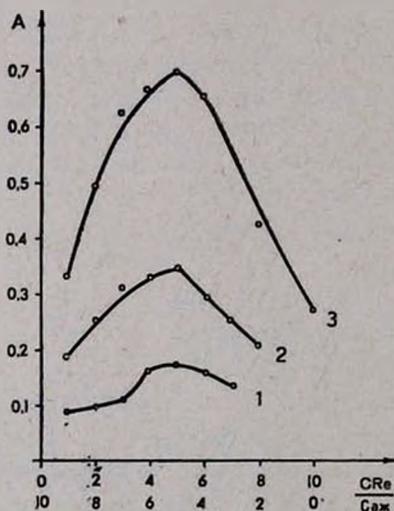


Рис. 3. Изомольная серия растворов перренат-иона и АЖ $\lambda = 455$ н.м., $b = 5$ мм. Общая молярная концентрация: 1 — $4,03 \cdot 10^{-6}$ М; 2 — $8,06 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $1,30 \cdot 10^{-4}$ М.

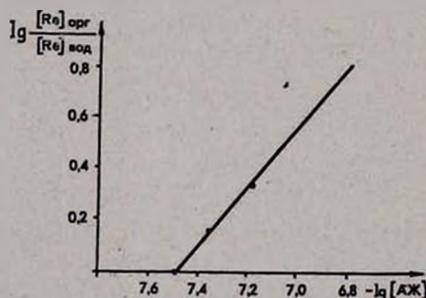


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации АЖ. $[Re]_{орг.}$ — концентрация соединения перрената АЖ в органической фазе; $[Re]_{вод.}$ — концентрация перрената АЖ в водной фазе; $[AJ]$ — равновесная концентрация АЖ в водной фазе.

Из приведенных данных следует, что перренат-анион вступает в реакцию с катионом АЖ в мольном отношении 1:1. Установлена избирательность экстракции рения в оптимальных условиях для экстракционно-абсорбциометрического его определения. Специфика вскрытия рений-содержащих проб, т. е. предварительное спекание с окисью кальция в окислительной атмосфере и т. д., способствует удалению основной массы мешающих элементов. Поэтому избирательность экстракции перрената АЖ была исследована при наличии в водной фазе только молибдена, вольфрама и ванадия (табл. 2).

Таблица 2
Избирательность экстракционно-абсорбциометрического определения рения АЖ ($C_{Re} = 10 \text{ мкг/5 мл}$)

Элемент	Кол-во, мкг
Mo (VI)	75
V (V)	30
W (VI)	40

Ход определения. К раствору рения добавляли 1 мл $9,6 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора АЖ, разбавляли соответствующим фосфатным буфером до 5 мл и экстрагировали 1 раз 5 мл смеси 1,2-дихлорэтан:ацетон (1:1). После разделения фаз объем органической фазы доводили указанной смесью до 5 мл и фотометрировали при длине волны 455 нм против «холостого» опыта.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՏՐԱԿՎԱՅԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ԱՎՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Գ. ԳԱՏԲԱԿՅԱՆ

Առաջարկված է ռենիումի էքստրակցիոն-աքսորբցիոմետրիկ որոշման եղանակ ակրիդինային դեղինով, Ուսումնասիրված է մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի ազդեցությունը ակրիդինային դեղինով պերռենատի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

EXTRACTION-ABSORPTIONAL DETERMINATION OF RHENIUM
WITH THE BASIC DYE ACRIDIN-YELLOW

V. M. TARAYAN and A. G. GAIBAKIAN

A method for the determination of microgramm amounts of rhenium has been worked out based on the measurement of the absorbed light

intensity by acridin-yellow perrhenate with 1,2-dichloroethane:acetone (1:1) extracts.

The extraction of perrhenate with acridin-yellow from phosphoric, sulphuric and hydrochloric solutions has been studied. The apparent molar extraction coefficient is found to be equal to $3,5 \cdot 10^4$.

The effect of accompanying foreign elements on the selective extraction of rhenium has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. Г. Гайбалян, Арм. хим. ж., 23, 895 (1970).
2. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбалян В. М. Тараян, ДАН Арм. ССР, 54, 229 (1972).
3. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбалян, В. М. Тараян, Зав. лаб. 40, 136 (1974).
4. В. М. Тараян, А. Г. Гайбалян, Арм. хим. ж., 26, 812 (1973).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.32+547.315.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XX. ДЕГАЛОКОНДЕНСАЦИЯ ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ
ГАЛОГЕНИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1973

Однохлористая и порошкообразная медь или их смесь полностью подавляют аномальное замещение галогена в винилацетиленовых галогенидах вторичными аминами, направляя процесс в сторону образования непредельных углеводородов—продуктов дегалодимеризации, с хорошими выходами.

Табл. 7, библи. ссылок 6.

Вопрос взаимодействия винилпропаргильных галогенидов с различными нуклеофильными агентами, в частности, с аминами, являлся предметом наших предыдущих исследований, в ходе которых установлено, что при применении вторичных аминов реакция идет с образованием непредельных аминов почти с количественными выходами, причем для всех этих реакций характерно перемещение карбониевого центра с места, где находится уходящая группа, на другой атом углерода [1—4]. Обнаружено также, что первичные амины проявляют более низкую реакционную способность по отношению к винилацетиленовым галогенидам, более того, вследствие проявляемой ими селективности, аминогруппа всегда вступает на место заместителя [5, 6]. Попытки увеличить выход винилацетиленовых аминов путем применения смеси однохлористой и порошкообразной меди в качестве катализатора привели к неожиданному изменению направления реакции в сторону образования высоконепредельных углеводородов [5, 6].

Интересно было выяснить, специфична ли найденная реакция дегалоконденсации винилацетиленовых галогенидов только для первичных аминов или каталитической активностью обладают и другие амины, в частности, вторичные, способные с количественным выходом замещать галоген в винилпропаргильных галогенидах. Оказалось, что в случае вторичных аминов при введении в реакционную смесь порошкообразной и однохлористой меди подавляется нуклеофильное замещение галогена

аминами и основными продуктами реакции становятся высоконепредельные углеводороды (табл. 1).

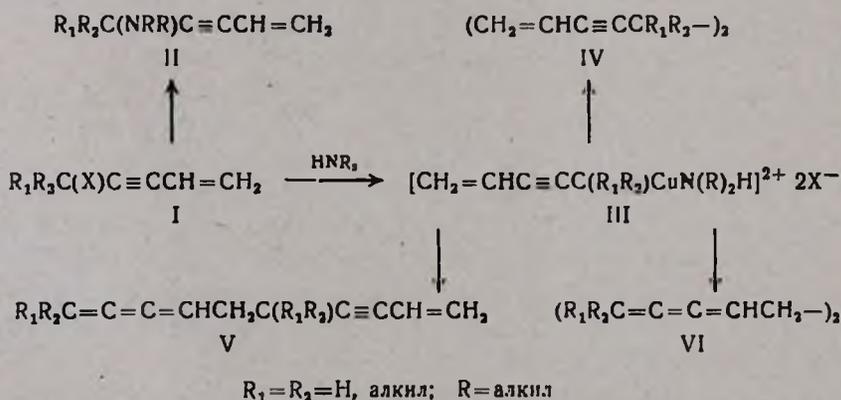
Таблица 1

Зависимость выходов винилацетиленовых аминов II и непредельных углеводородов IV—VI от строения вторичных аминов.

Продолжительность реакции 7 час. при -15° и 93 часа при комнатной температуре

(R) ₂	R ₁	R ₂	X	Кол-во исходных веществ, моли		Кол-во катализатора, моли		Выход II, %	Общий выход непредельных углеводородов
				амин	хлорид	медь	однохлористая медь		
(C ₂ H ₅) ₂	H	H	Cl	0,3	0,1	0,05	0,05	8,1	70,2
(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	Cl	0,15	0,05	0,015	0,04	4,8	61,5
(CH ₃) ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	0,25	0,1	0,05	0,05	4,2	77,9
(CH ₃) ₅	CH ₃	CH ₃	Br	0,025	0,1	0,05	0,05	—	23,5
(CH ₃) ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	0,25	0,1	0,025	0,05	2,2	64,9
(CH ₃) ₅	H	C ₃ H ₇	Cl	0,15	0,05	0,015	0,04	—	70,7

Изучение строения полученных аминов с помощью ИК спектров и сравнение с известными образцами показало, что все они имеют винилацетиленовую структуру [2, 4]. Непредельные же углеводороды оказались димерами углеводородного остатка винилпропаргильных галогенидов—функционально замещенными винилацетиленами (IV), винилацетиленкумуленами (V) и кумуленами (VI), идентичными с ранее полученными образцами [5—7].



Заслуживает особого внимания то обстоятельство, что при применении катализаторов (смеси однохлористой и порошкообразной меди) полностью подавляется реакция аномального нуклеофильного замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах.

Дальнейшие исследования были направлены на выяснение относительных активностей первичных и вторичных аминов в приведенной реакции. Оказалось, что со вторичными аминами (по сравнению с пер-

вичными) достигается более высокий выход высоконепредельных углеводов (табл. 2). Это, по всей вероятности, объясняется сравнительно большей основностью вторичных аминов.

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных углеводов IV—VI и винилацетиленовых аминов от природы применяемого амина

амин	R ₁	R ₂	Общий выход углеводов, %	Выход винилацетиленовых аминов, %
метиламин	CH ₃	CH ₃	46,9	13,8
пропиламин	CH ₃	CH ₃	56,3	12,9
бутиламин	CH ₃	CH ₃	60,8	7,0
диэтиламин	CH ₃	CH ₃	70,2	4,8
пиперидин	CH ₃	CH ₃	77,9	4,2

Было установлено, что наилучший выход непредельных углеводов можно обеспечить при проведении реакции при комнатной температуре в течение 30 час. (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость выходов непредельных углеводов IV—VI от времени

Кол-во исходных веществ, моли		Суммарное кол-во Си и Si ₂ Cl ₂ , моли	Время, часы	Общий выход углеводов, %
диэтиламин	хлорид I (R ₁ =R ₂ =CH ₃)			
0,3	0,1	0,1	15	43,40
0,3	0,1	0,1	30	70,16
0,3	0,1	0,1	72	74,20

Из опытов (табл. 4) следует, что при увеличении мольной доли исходных аминов количество непредельных углеводов возрастает.

Для выяснения зависимости между направлением реакции и выходом полученных углеводов от катализатора была проведена серия опытов. Найдено, что при увеличении количества катализатора выход углеводов сильно повышается (табл. 5,6).

Установление истинного химизма рассматриваемой реакции, приводящей к нескольким конечным продуктам, связано с большими трудностями. Тем не менее не трудно заметить, что при невозможности однозначного определения схемы протекания указанных превращений реакцию можно представить как бимолекулярное замещение, где реакционный центр генерируется путем гомолиза связи углерод—галоген. Вероятно, что взаимодействие винилпропаргильных галогенидов с восстановительным агентом—аминным комплексом однохлористой и порош-

Таблица 4

Зависимость выходов непредельных углеводородов IV—VI от количества исходного амина. Продолжительность реакции 30 час*.

Количество исходных соединений, моли		Суммарное кол-во Cu и Cu ₂ Cl ₂ , моли	Общий выход углеводородов, %
диэтиламин	хлорид I (R ₁ =R ₂ =CH ₃)		
0,1	0,1	0,1	40,3
0,2	0,1	0,1	43,2
0,3	0,1	0,1	70,2

* Во всех случаях в первые 7 час. реакция проводилась при -15°, остальное время — при комнатной температуре

Таблица 5

Зависимость выходов непредельных углеводородов от количества катализатора. Продолжительность реакции 72 часа

Кол-во исходных соединений, моли		Кол-во катализатора, моли		Общее кол-во катализаторов, моли	Общий выход непредельных углеводородов, %
диэтиламин	хлорид I (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	Cu	Cu ₂ Cl ₂		
0,3	0,1	0,003	0,002	0,005	5,4
0,3	0,1	0,01	0,005	0,015	16,1
0,3	0,1	0,05	0,05	0,1	74,2

Таблица 6

Зависимость выходов винилацетиленовых аминов II и непредельных углеводородов IV—VI от природы катализатора. Продолжительность реакции 48 час

Кол-во исходных соединений, моли		Кол-во катализатора, моли		Общий выход непредельных углеводородов, %	Выход аминов II, %
пиперидин	хлорид I (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	Cu	Cu ₂ Cl ₂		
0,25	0,1	—	0,1	48,4	4,4
0,25	0,1	0,025	0,05	78,9	3,6
0,25	0,1	0,05	—	87	3,6

кообразной меди приводит к образованию другого комплекса, который в дальнейшем превращается в димер. Последний, как уже сказано, в основном является продуктом конденсации двух молекул винилацетиленового галогенида, протекающей с выделением галогена и образованием связи между двумя углеродными атомами, несущими атомы галогена. Здесь особенно ценно, что восстановительная димеризация винилпропаргильных галогенидов сопровождается также инверсией реакционного центра—образованием кумуленовых углеводородов. В указанной реакции

при изменении валентного состояния восстановителя (CuCl) от 1 до 2 необходимо иметь, по крайней мере, моль восстановителя на моль галогенида, в случае же изменения валентного состояния от 0 до 2 требуется 2 моля ацетиленового галогенида на моль восстановителя. Однако практически лучшие результаты получаются с избытком восстановителя. Не исключается возможность, что катализатор и лиганд могут быть вновь возвращены в реакционную систему.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось как методами препаративной органической химии с выделением и идентификацией продуктов реакции, так и методами аналитического ГЖХ анализа и ИК спектроскопии по известным соединениям, полученным встречными синтезами. Хроматографические измерения проводились на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 80 см, наполненной хроматоном с 5% апейсона и 15% твина. Температура разделения 130° , t 150° , скорость газа-носителя (азот) 50–60 мл/мин. ИК спектры записаны на спектрофотометре ИР-10 и ИКС-14А.

Общее описание взаимодействия винилацетиленовых галогенидов и вторичных аминов в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди

К смеси 100–150 мл эфира, амина, однохлористой и порошкообразной меди при перемешивании и охлаждении до -15° прикапывался винилпропаргильный хлорид с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не изменялась, продолжительность реакции варьировалась в пределах от 15 до 72 час. (табл. 1, 3–6). Дальнейшая обработка реакционной смеси проводилась по [6]. Выходы винилацетиленовых аминов II и непредельных углеводородов IV, V и VI, в зависимости от природы применяемого амина, непредельного галогенида, катализатора, температуры и соотношения исходных реагентов приведены в табл. 1–6. Физико-химические константы выделенных винилацетиленовых аминов II (см. табл. 7) и непредельных углеводородов IV, V и VI совпали с константами ранее известных образцов [2, 4, 6].

Таблица 7

Винилацетиленовые амины II

R_1	R_2	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}/\text{мм}$	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
H	H	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	8,1	55/10	0,8310	1,4610	2
CH_3	CH_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4,8	81–82/10	0,8546	1,4675	2
CH_3	CH_3	$(\text{CH}_3)_2$	5,2	68–69/5	0,8404	1,4785	2
CH_3	CH_3	$(\text{CH}_2)_3$	4,2	73/2	0,8961	1,5050	4
CH_3	C_2H_5	$(\text{CH}_2)_3$	4,5	89–91/2	0,8989	1,5005	4

ԶՀԱՒԻՆՑԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XX. ԵՐԿՐՈՐԿԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄՐ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԿԻԼ
ՀԱԼՈԳԵՆԻԳՆԵՐԻ ԳԵՀԱԼՈԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒԱՆ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ՐԱԳԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է վինիլացետիլենային հալոգենիդների և հրկրորդային ամինների (դիմեթիլամին, դիէթիլամին, պիպերիդին) փոխազդման ունակ-
ցիան պղնձի փոշու, պղնձի միարժեք աղի, ինչպես նաև խառնուրդի ներկա-
յությամբ: Ցույց է տրվել, որ ոչ բնականոն տեղակալված ամինային միացու-
թյունների փոխարեն առաջանում են բարձր ելքերով չհագեցած ածխաջրա-
ծիններ և բնականոն տեղակալված վինիլացետիլենային ամիններ՝ ցածր ել-
քերով:

REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

XX. DEHALOCONDENSATION OF VINYL PROPARGYLIC HALIDES IN THE
PRESENCE OF SECONDARY AMINES

M. G. VOSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

Cuprous chloride and copper powder or their mixture altogether depress the reaction of abnormal halogen substitution by secondary amines in vinylacetylenic halides directing it towards the formation of unsaturated hydrocarbons, i. e. dehalomerization products, in good yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, UPAC, Abstract of Congress lectures and Scientific papers, London, 1963, 226. Angew. Chem., 75, 1034 (1963).
2. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР. ХН, 16, 547 (1963). 17, 505 (1964).
3. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
4. Ш. О. Баданян, А. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
5. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
6. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).

УДК 547.824.07+547.81.07+547.818.107

СИНТЕЗ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
 4-АЛЬДЕГИДОВ С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

Р. А. КУРОЯН, А. Г. ПАНОСЯН, Н. А. КУРОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

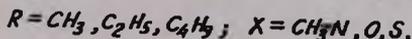
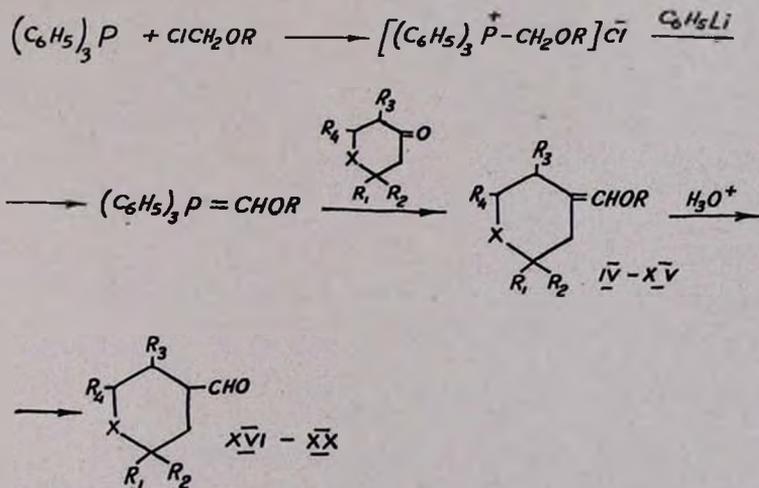
Поступило 19 V 1972

С помощью реакции Виттига синтезирована ряд виниловых эфиров и альдегидов с гетероциклическими заместителями.

Табл. 2, библи. ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что шестичленные гетероциклические кетоны вступают во взаимодействие с этилиденфосфораном с образованием соответствующих гетероциклов с экзоэтиленовой связью с высокими выходами.

Целью настоящей работы явилось перемещение карбонильной функции в указанных кетонах в боковую цепь с помощью алкоксиметиленфосфоранов по схеме.



Наблюдается некоторое увеличение выходов непредельных эфиров с утяжелением алкоксильного радикала, которое, по-видимому, объясняется стабилизацией зарождающейся двойной связи в переходном со-

стоянии [2]. Непредельные эфиры IV—XV гидролизованы 0,3—0,5 *n* раствором серной кислоты в альдегиды. Индивидуальность полученных альдегидов определена методом ГЖХ. В ИК спектрах обнаружены частоты поглощения карбонильной группы (1720) и альдегидной С-H (2710—2720 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Четвертичные фосфониевые соли получены по [3], для этоксимети-л-трифенилфосфонийхлорида выход 82%, т. пл. 190—193°. Найдено %: С 70,70; Н 6,60; Р 8,61; Cl 9,39. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClPO}$. Вычислено %: С 70,60; Н 6,30 Р 8,87; Cl 9,70.

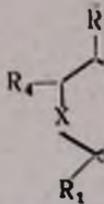
Конденсация алкоксиметилентрифенилфосфорана с кетонами. К 0,05 моля тщательно высушенного и измельченного алкоксиметилтрифенилфосфонийхлорида в 100 мл абс. эфира при перемешивании в токе азота прикапаю 0,05 моля свежеприготовленного эфирного раствора фениллития [4]. Температура реакционной смеси—30+10°. Через 20—25 мин. к темно-красному раствору илита добавлялось 0,05 моля соответствующего кетона, растворенного в 20 мл эфира, а температура доводилась до—30°. После 18 час. перемешивания эфирный раствор отделялся от осадка, дважды промывался водой, сушился над сульфатом магния, перегонялся в вакууме. Выходы и константы полученных непредельных эфиров приведены в табл. 1.

Гидролиз непредельных эфиров. 0,015 моля непредельного эфира гидролизовалось 40—50 мл 0,3—0,5 *n* серной кислоты при перемешивании в течение 10—12 час., для метокси- и этоксипроизводных температура реакции 20—25°, для бутоксипроизводного 30—35°. Раствор нейтрализовался поташом при охлаждении льдом и экстрагировался эфиром. После высушивания над сульфатом магния эфир удалялся, остаток перегонялся в вакууме. Выходы и константы полученных альдегидов приведены в табл. 2.

Օ. Տ. Ն ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՅԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ԱԼԴԵԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ն. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

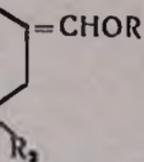
Ալկօքսիմեթիլենֆոսֆորանների միջոցով իրականացվել է կարբոնիլային իումբր Օ, Տ և Ն պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կողմնալին շղթա տեղափոխելը:



X	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰
CH ₃ N	C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	H	52,2	96--98/4	1,4755
CH ₃ N	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	20,1	87--70/3	1,4830
CH ₃ N	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	18,2	85--88/15	1,4710
CH ₃ N	C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	44,3	103--105/3	1,4790
CH ₃ N	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	33,5	53--56/1,5	1,4910
CH ₃ N	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	13,1	60--63/3	1,4820
C ₄ H ₉ N	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	33,7	69--71/1,5	1,4600
O	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	H	50,2	110--112/10	1,4690
O	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	37,6	65--66/3	1,4615
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	15,0	85--87/14	1,4620
S	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	H	50,7	103--106/4	1,5008
S	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	20,2	80--82/3	1,5040

* Анализ серы.

Таблица 1

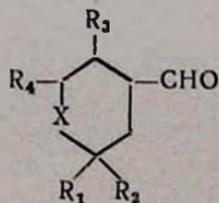


d_4^{20}	А п а л л з, %						Пикрат. т. пл., °C
	С		Н		N		
	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	
0,8942	74,11	73,79	12,19	11,90	6,97	6,62	175—177
0,9389	72,30	72,08	11,61	11,54	7,13	7,63	143—145
	71,44	71,00	11,40	11,24	8,01	8,29	154—155
0,8972	74,80	74,66	12,30	12,00	6,30	6,22	135—136
0,9355	73,33	73,09	11,68	11,67	6,96	7,10	149—150
	71,48	72,02	11,60	11,47	7,61	7,65	154—155
0,9292	73,74	73,72	12,91	13,11	5,80	6,14	98—99
0,9329	72,35	72,72	10,71	11,11			
0,9680	70,24	70,55	10,70	10,54			
	69,41	69,23	10,18	10,25			
0,9797	67,74	67,28	10,11	10,28	14,66*	14,65	
1,0011	65,19	64,51	9,85	9,67	17,28*	17,20	

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	T. кип., °C/мм
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	70—80	70/6
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	65,0	87—88/6
C ₄ H ₉ N	CH ₃	CH ₃	H	H	70,0	61—62/4
O	CH ₃	CH ₃	H	H	75—80	62/8
S	CH ₃	CH ₃	H	H	90,0	89/7

* Анализ серы.

Таблица 2



n_D^{20}	d_4^{20}	А н а л и з, %						ДНФГ, т. пл., °С
		С		Н		N		
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
1,4630	0,9219	68,17	68,05	11,70	11,11	9,79	9,72	212—213
1,4662	0,9241	71,09	71,06	11,33	11,30	8,28	8,25	144—145
1,4546	0,9160	73,65	73,45	11,40	11,67	7,53	7,10	123—124
1,4530	0,9912	67,33	67,57	9,72	9,92	—	—	136
1,5015	1,0374	61,80	61,75	8,72	8,93	20,32*	20,25	167—168

SYNTHESIS OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC
ALDEHYDES CONTAINING O, S and NR. H. KOUROYAN, A. G. PANOSSIAN, N. H. KOUROYAN
and S. H. VARTANIAN

By the action of alkoxyalkylidenephosphoranes on six-membered heterocyclic ketones containing O, S and N unsaturated ethers are obtained which on hydrolysis yield the corresponding aldehydes. The yield of the unsaturated ethers increases with subsequent change of the alkoxy radical in the yield molecule from methoxy up to butoxy. An explanation of this phenomenon is given. The purity of the aldehydes obtained is confirmed by chromatographic analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 24, 179 (1971).
2. А. В. Джонсон, Химия илидов, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 180.
3. Орг. реакции, сб. 14, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 408.
4. Вейганд-Хилгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 638.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ α -ОКИСЕЙ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

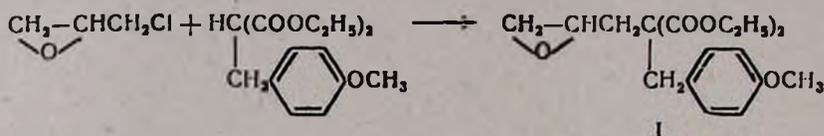
Ереванский государственный университет

Поступило 5 IX 1973

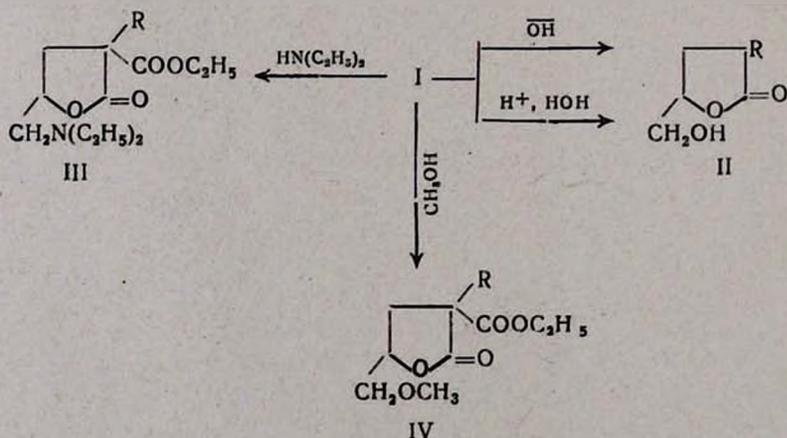
Синтезирован *n*-метоксibenзилглицидилмалоновый эфир (I). Изучен ряд превращений замещенных глицидилмалоновых и глицидилацетоуксусных эфиров [1—6].

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Взаимодействием *n*-метоксibenзилмалонового эфира с эпихлоргидрином в среде абс. эфира в присутствии металлического натрия получен *n*-метоксibenзилглицидилмалоновый эфир (I) [1,2].

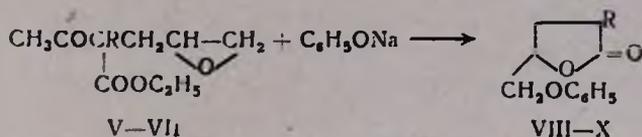


Проведен ряд превращений I: а) в α -(*n*-метоксibenзил)- δ -окси- γ -валеролактон (II), б) в α -(*n*-метоксibenзил)- α -карбэтокси- δ -диэтиламино- γ -валеролактон (III), в) α -(*n*-метоксibenзил)- α -карбэтокси- δ -метокси- γ -валеролактон (IV).



Как видно из приведенной схемы, разрыв эпоксидного кольца во всех случаях происходит по правилу Красуского [6].

Исследована также реакция алкилглицидилацетоуксусных эфиров (V—VII) с фенолом в присутствии металлического натрия в среде диоксана и спирта.



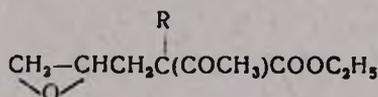
V, VIII. R=C₆H₁₁; VI, IX. R=C₆H₁₃; VII, X. R=C₆H₁₉

α-Алкил-δ-феноксиг-валеролактоны (VIII—X) идентифицированы сравнением с известным образцом [7,8].

Экспериментальная часть

n-Метоксибензилглицидилмалоновый эфир (I). К суспензии 12 г натрия в 300 мл абс. эфира прикапают 147 г *n*-метоксибензилмалонового эфира. После нагревания на водяной бане в течение 40 мин. к смеси добавлено 57 г эпихлоргидрина. Содержимое колбы нагревалось до нейтральной реакции. После обработки выделено 100 г (57%) I с т. кип. 208—210°/5.мм; n_D²⁰ 1,5105; d₄²⁰ 1,1247. Найдено MR_D 86,13, вычислено: 86,59. Найдено %: С 64,5; Н 7,3. С₁₈Н₂₄О₆. Вычислено %: С 64; Н 7,14. Аналогично получены V—VIII (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
C ₆ H ₁₁	40	95/0,5	1,4382	0,9553	66,30	9,80	65,62	9,37
C ₆ H ₁₃	20	120—125/1	1,4410	0,9911	66,50	9,30	66,67	9,63
C ₆ H ₁₉	20	134/1	1,4490	0,9607	70,00	11,00	69,23	10,26

α-(*n*-Метоксибензил)-δ-окси-γ-валеролактоны (II). а) Гидролизом и последующим декарбоксилированием из 10 г I, 4,64 г едкого натра и 7 мл воды с 50% выходом получен II с т. кип. 230—231°/3 мм, n_D²⁰ 1,5460. Найдено %: С 66,6; Н 6,8. С₁₃Н₁₆О₄. Вычислено %: С 66,09; Н 6,78. б) Смесь 20 г I, 27 мл воды и 0,245 г конц. серной кислоты нагревалась на водяной бане при 80—85° 3—4 часа. Нейтрализацией, экстрагированием эфиром и перегонкой получен III, выход 52%, n_D²⁰ 1,5460.

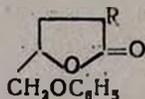
α-(*n*-Метоксибензил)-α-карбэтокси-δ-диэтиламино-γ-валеролактон (III). Смесь 10 г I, 1,2,1 г диэтиламина и 0,01 мл воды нагревалась при 40—45° и перегонялась в вакууме при 210—213°/3 мм. Выход 55%, n_D²⁰

1,5130. Найдено %: N 3,86; C 66,2; H 7,2. $C_{20}H_{29}O_3$. Вычислено %: N 4,1; C 66,11; H 7,9; $R_f = 0,58$ (бензол: этанол, 2:3). Пикрат, т. пл. 195°. Найдено %: N 8,92. $C_{25}H_{31}O_{12}N_4$. Вычислено %: N 9,63.

α-(п-Метоксибензил)-α-карбэтокси-δ-метокси-γ-валеролактон (IV). Смесь 9,4 мл метанола, 0,094 г металлического натрия и 10 г I нагревалась 6 час. на водяной бане при 50°. Удалением спирта, промыванием остатка водой, экстрагированием эфиром и перегонкой получено 50% IV с т. кип. 210—212°/4 мм. n_D^{20} 1,5145. Найдено %: C 63,00; H 6,3. $C_{17}H_{22}O_6$. Вычислено %: C 63,35; H 6,83.

Взаимодействие V—VII с фенолом в диоксане. К 20 мл абс. диоксана при перемешивании добавлены 0,039 моля фенола и металлический натрий (1% на фенол). Затем при комнатной температуре по каплям добавлено 0,039 моля алкилглицидилацетоуксусного эфира. Смесь нагревалась 3 часа на водяной бане при 50°. Перегонкой получены VIII—X (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
C_3H_{11}	71,2	62	73,30	9,00	73,28	8,40
C_6H_{13}	69,0	67	74,20	6,50	73,90	8,70
C_9H_{19}	89,2	82	75,17	9,80	75,47	9,43

Встречный синтез. В 50 мл абс. спирта растворено 2,3 г натрия и 9,4 г фенола. Спирт отогнан, к феноляту натрия добавлено 50 мл абс. толуола и 30,5 г α -нонил- δ -бром- γ -валеролактона [6]. Смесь перемешивалась 15 час. при кипении. Получено 11,17 г (35%) лактона, т. пл. 82°.

Взаимодействие амилглицидилацетоуксусного эфира с фенолом в спирте. К 20 мл абс. спирта добавлено 3,6 г фенола, 0,036 г металлического натрия и 10 г амилглицидилацетоуксусного эфира. После 2-часового нагревания при 40° на водяной бане спирт удален, остаток перегнан в вакууме. Получено 4,34 г (42,5%) α -амил- δ -феноксид- γ -валеролактона с т. кип. 191°/0,5 мм и т. пл. 62°. Найдено %: C 73,9; H 9,00. $C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 73,28; H 8,39.

Взаимодействие V с фенолом в диоксане с эквимольным количеством натрия. К 20 мл абс. диоксана добавлено 3,66 г фенола, 0,9 г натрия, 10 г амилглицидилацетоуксусного эфира. После 3-часового нагревания на водяной бане при 50° реакционная масса растворена в горячей воде и отфильтрована. Перегонкой осадка получен VIII (39%) с т. пл. 62°.

«ՈՔՍԻԴԻՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Է. Գ. ՄԵՏՐՈՊԻԱՆ, Գ. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱՅԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

ո-Մեթօքսիբենզիլմալոնատի դիէթիլ էսթերի և էպիբուրհիդրինի փոխազդեցությունից ստացված ո-մեթօքսիբենզիլգլիցիդիլմալոնատի դիէթիլ էսթերը ենթարկվել է հիդրոլիզի և ստացվել է α -(ո-մեթօքսիբենզիլ)- δ -օքսի- γ -վալնրուլակտոն: Ուսումնասիրվել է ո-մեթօքսիբենզիլգլիցիդիլմալոնատի դիէթիլ էսթերի փոխազդեցությունը դիէթիլամինի և մեթանոլի հետ, ինչպես նաև ալկիլգլիցիդիլացետոքացախատի էթիլ էսթերներինը՝ ֆենոլի հետ:

REACTION OF α -OXIDES

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTZOUMIAN, Yu. A. BOUNIATIAN
and M. T. DANGHIAN

Ethyl *p*-methoxybenzylglycidylmalonate was prepared and some transformations of ethyl alkylglycidylmalonates and ethyl alkylglycidylacetates were studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 583 (1971).
3. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, ЖОрХ, 2, 1463 (1966).
4. М. Ф. Сорокин, М. Г. Шодэ, ЖОрХ, 2, 1469 (1966).
5. М. Ф. Сорокин, Л. Н. Финякин, Л. Г. Шодэ, В. Н. Стокозенко, Кин. и кат., 13, 92 (1972).
6. Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, В. Н. Стокозенко, ЖОрХ, 8, 922 (1972).
7. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинյан, С. А. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 439 (1962).
8. M. de Moura Campos, Ber., 93, 1075 (1960). M. de Moura Campos, J. Am. Chem. Soc., 76, 4480 (1951)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-БЕНЗОИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ С
 ГИДРАЗИНГИДРАТОМ И ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, Г. В. СИМОНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

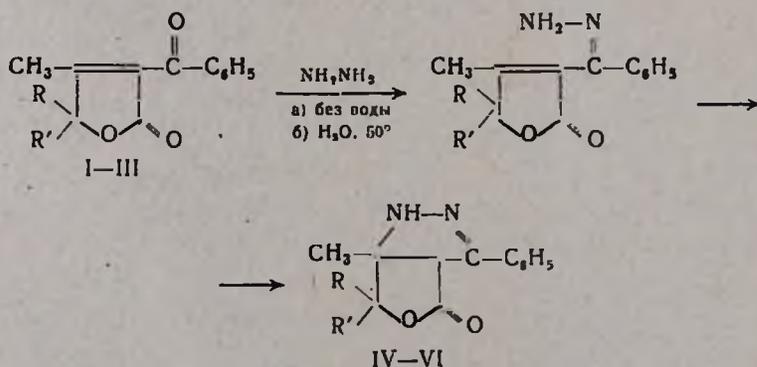
Поступило 12 9 1973

Исследовано взаимодействие 2-бензоил-2-бутен-4-олидов с гидразингидратом и фенилгидразином.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Известны реакции гидразингидрата с лактонами, при которых происходит раскрытие лактонового кольца с дальнейшей циклизацией полученных продуктов [1].

В настоящей работе изучены пути синтеза новых пиразолинов на базе 2-бензоил-2-бутен-4-олидов. Показано, что взаимодействие при комнатной температуре 2-бензоил-2-бутен-4-олидов с гидразингидратом приводит к соответствующим гидразонам, изомеризирующимся с образованием замещенных пиразолинов, что характерно для гидразонов непредельных кетонов [2, 3]. При этом лактонное кольцо не раскрывается, независимо от количества взятого гидразингидрата как в присутствии, так и в отсутствие воды.



I, IV. R=R'=CH₃; II, V. R=CH₃, R'=C₂H₅; III, VI. RR'=(CH₃)₂.

Раскрытие лактонового кольца не наблюдается также при действии гидразингидратом на полученные пиразолины (IV—VI) в присутствии воды.

Реакция 2-бензоил-2-бутен-4-олидов с фенилгидразином также протекает за счет кетонного карбонила без затрагивания двойной связи и лактонного кольца, приводя к соответствующим фенилгидразонам предельных кетонов.

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ИК спектров.

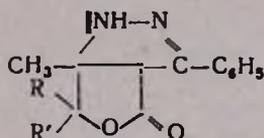
Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 в вазелиновом масле.

2-Бензоил-2-бутен-4-олиды получались по методу [4].

3-Фенил-5-метил-4,5-(4,4-диалкилбутан-4-олидо)пиразолины. а) Смесь 0,01 моля 2-бензоил-2-бутен-4-олида и 0,03 моля гидразингидрата без растворителя или в среде эфира оставлялась при комнатной температуре 1—2 дня. Полученные кристаллы отделялись и перекристаллизовывались. Константы и данные элементного анализа полученных пиразолинов приведены в таблице.

Таблица



Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
IV	CH ₃	CH ₃	60	148—149 (ацетон—спирт)	68,53	68,85	6,32	6,56	11,70	11,48
V	CH ₃	C ₆ H ₅	57	188 (спирт)	69,31	69,77	6,78	6,98	10,54	10,85
VI	(CH ₃) ₃		55	172—173	72,40	72,08	6,58	6,71	9,44	9,87

б) Смесь 0,01 моля бутенолида, 0,05 моля гидразингидрата и 3—4 каплей воды нагревалась при 50° до полного растворения бутенолида и затем оставлялась при комнатной температуре 1 день. Смешанные пробы полученных веществ с соответствующими пиразолинами, полученными выше, не дают депрессии температуры плавления.

Фенилгидразоны 2-бензоил-2-бутен-4-олидов получались выдерживанием при комнатной температуре в течение 1 дня смеси фенилгидразина и бутенолида в соотношении 1:1 или 2:1. Образованные фенилгидразоны перекристаллизовывались из спирта. Фенилгидразон 2-бензоил-3,4,4-триметилбутен-4-олида, т. пл. 212—214°, фенилгидразон 2-бензоил-3-метил-4,4-пентаметилбутен-4-олида, т. пл. 128°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. 2-ԲԵՆԶՈՒԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐԱԶԻՆ-ՀԻԴՐԱՏԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆԻ ՀԵՑ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱՊԱՆՅԱՆ, Գ. Վ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-բենզոլիլ-2-բուտեն-4-օլիդները հիդրազին հիդրատի հետ տալիս են համապատասխան պիրազոլիններ: Ֆենիլհիդրազոնների հետ 2-բենզոլիլ-2-բուտեն-4-օլիդները առաջացնում են համապատասխան ֆենիլ-հիդրազոններ:

INVESTIGATION OF UNSATURATED LACTONES

XXVIII. THE INTERACTION OF 2-BENZOYL-2-BUTEN-4-OLIDES WITH HYDRAZIN HYDRATE AND PHENYLHYDRAZINE

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAN, G. V. SIMONIAN
and M. T. DANGHIAN

It is shown that 2-benzoyl-2-buten-4-olides interact with hydrazine hydrate in the presence or absence of water forming conformable pyrazolines. The reaction with phenylhydrazine proceeds only at the expense of the carbonyl group in the keton. The double bond and the lactone ring are not affected.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *El-Sayed-El-Kholy, F. Rafia, Soliman*, J. Org. chem., 26, 4490 (1961).
2. *С. Стопский*, ДАН СССР, 175, 1065 (1967).
3. *О. В. Свердлов*, ТЭХ, 119, 1967.
4. *А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, Г. Е. Татевосян*, Арм. хим. ж., 26, 581 (1973).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CVII. КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ
 ДИАЛКИЛАЛЛИЛ(ПРОПАРГИЛ)- α -ФУРИЛМЕТИЛАММОНИЯ

К. Ц. ТАГМАЗЯН, Р. С. МКРТЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

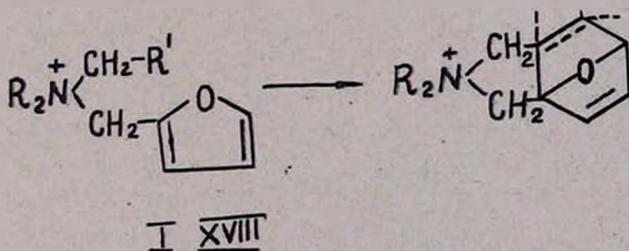
Поступило 28 II 1974

Алкильные группы по своему положительному влиянию на циклизацию диалкилаллил(пропаргил)- α -фурилметиламмониевых солей располагаются в порядке: $(\text{CH}_2)_5 > \text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2 > (\text{CH}_3)_2$. Замена аллильной группы на пропаргильную приводит к уменьшению скорости циклизации. Заместители в диенофильной группе подавляют скорость циклизации. Предложена возможная схема реакции.

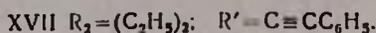
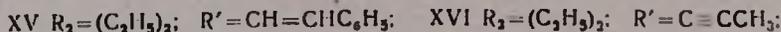
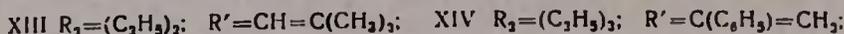
Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Нами было установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с α -фурилметильной группой аллильную или пропаргильную группу, при нагревании их водных, диметилформаимидных или ацетонитрильных растворов на кипящей водяной бане подвергаются внутримолекулярной циклизации [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации четвертичных аммониевых солей I—XVII с целью количественной оценки влияния структурных факторов на скорость циклизации.



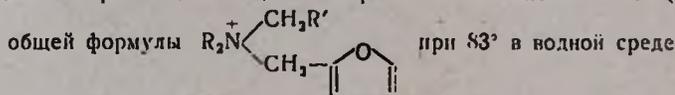
- I $R_2=(\text{CH}_3)_2$; $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$; II $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$; III $R_2=\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$; $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$; IV $R_2=(\text{CH}_2)_5$; $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$; V $R_2=(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$; $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$; VI $R_2=(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$; $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$; VII $R_2=(\text{CH}_3)_2$; $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$; VIII $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$; IX $R_2=\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$; $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$; X $R_2=(\text{CH}_2)_5$; $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$; XI $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $R'=\text{CH}=\text{CHCH}_3$; XII $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $R'=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;



Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом в водной среде при длине волны 235 мμ, соответствующей максимальной разности поглощений исходной и циклизованной солей. На примере солей I—X изучалось влияние природы заместителей у азота, а также характера кратной связи в «диенофильной» группе на скорость циклизации. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что по своему положительному влиянию на циклизацию заместители у азота располагаются в следующем порядке: $(\text{CH}_2)_5 > \text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2 > > \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2) > (\text{CH}_3)_2 > (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Замена аллильного радикала (I—IV) на пропаргильный (VII—X) приводит к заметному уменьшению скорости циклизации.

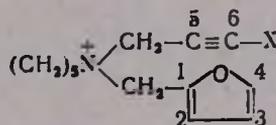
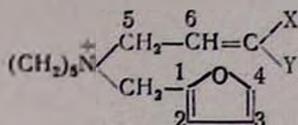
Таблица 1
Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей (I—X)



Соли	R_2	R'	$K \cdot 10^3$, мин ⁻¹	Соли	R_2	R'	$K \cdot 10^3$, мин ⁻¹
I	$(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	1,88	VI	CH_3	$\text{CH} = \text{CH}_2$	4,230
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	5,99	VII	$\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,065
III	$\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	8,34	VIII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,265
IV	$(\text{CH}_2)_5$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	9,06	IX	$\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,288
V	CH_3 C_2H_5	$\text{CH} = \text{CH}_2$	0,705	X	$(\text{CH}_2)_5$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,383

Наблюдающееся значительное снижение скорости реакции при переходе от аллильного радикала (I—IV) к пропаргильному (VII—X) может быть объяснено трудностью подхода реагирующих групп [3].

Известно, что электронодонорные заместители в диенофиле затрудняют циклизацию [4]. Аналогичную картину можно было ожидать и в изучаемой нами реакции (XI—XVII), рассматриваемой в качестве внутримолекулярного аналога реакции Дильса-Альдера. Результаты приведены в табл. 2. Действительно, во всех случаях наличие электронодонорного заместителя в диенофильной группе приводит к значительному снижению скорости реакции. По-видимому, увеличение электронной плотности на углеродном атоме 6 (соли XII, XIV) снижает скорость реакции. Уменьшение скорости в случае солей XI, XIII, XV—XVII, вероятно, связано с пространственными факторами, а именно, с большей связанностью в переходном состоянии атомов 4 и 6.



X=H; Y=CH₃ (XI); X=H; Y=C₆H₅ (XV)

X=Y=CH₃ (XIII)

X=CH₃ (XVI); C₆H₅ (XVII)

На примере соли II показано, что проведение реакции в водно-спиртовой (94% C₂H₅OH-H₂O) или ацетонитрильной среде взамен водной приводит лишь к 3- и 7-кратному снижению скорости реакции, соответственно (табл. 3). Отсутствие значительного влияния полярности растворителя на скорость реакции является аргументом в пользу согласованности электронного переноса [5].

Таблица 2

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей (XI—XVII)

общей формулы $(C_2H_5)_3N^+CH_2R$ при 83° в водной среде



Соли	R	$K \cdot 10^4$, мин ⁻¹	Соли	R	$K \cdot 10^4$, мин ⁻¹
XI	CH=CCH ₃	0,226	XV	CH=CHC ₆ H ₅	2,040
XII	C(CH ₃)=CH ₂	0,701	XVI	C≡CCH ₃	0,0145
XIII	CH=C(CH ₃) ₂	0,021	XVII	C≡CC ₆ H ₅	0,067
XIV	C(C ₆ H ₅)=CH ₂	0,541			

На основании полученных данных циклизацию солей I—XVII можно представить по схеме:

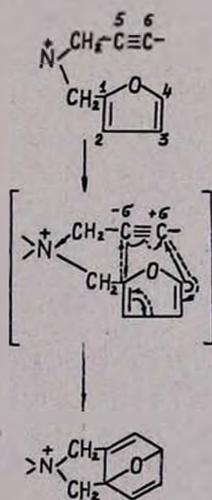
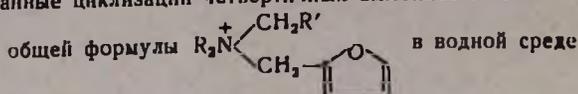


Таблица 3

Кинетические данные циклизации четвертичных аммониевых солей I—XII, XIV, XV



Соли	R_2	R'	$T, ^\circ C$	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A$	$\Delta S^\ddagger, \text{энтр. ед.}$	$K \cdot 10^4, \text{мин}^{-1} (25^\circ)$
I	$(CH_3)_2$	$CH=CH_2$	83,0	1,88	21,2	11,7	- 6,94	0,465
			75,5	0,978				
			64,0	0,291				
			54,0	0,117				
II	$(C_2H_5)_2$	$CH=CH_2$	83,0	5,99	21,6	12,1	- 5,18	1,7
			76,4	3,35				
			67,0	1,40				
			57,2	0,52				
III	$O[(CH_2)_2]_2$	$CH=CH_2$	83,0	8,34	20,5	11,1	-9,82	3,62
			73,5	3,79				
			62,3	1,65				
			54,7	0,74				
IV	$(CH_2)_5$	$CH=CH_2$	83,0	9,06	19,6	10,5	-15,54	3,88
			74,8	4,41				
			65,3	1,90				
			51,3	0,53				
V	$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	$CH=CH_2$	83,0	0,705	17,0	8,2	-22,8	0,66
			73,5	0,328				
			64,0	0,173				
			54,0	0,082				
VI	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CH=CH_2 \end{matrix}$	$CH=CH_2$	83,0	4,23	22,0	12,2	- 4,7	0,95
			73,5	1,80				
			64,0	0,75				
			54,0	0,26				
VII	$(CH_3)_2$	$C \equiv CH$	83,0	0,065	15,5	6,4	-31,41	0,098
			75,5	0,035				
			64,0	0,019				
			54,2	0,009				
VIII	$(C_2H_5)_2$	$C \equiv CH$	83,0	0,265	19,0	8,8	-20,39	0,129
			75,5	0,115				
			64,0	0,055				
			54,2	0,025				
IX	$O[(CH_2)_2]_2$	$C \equiv CH$	83,0	0,288	17,5	8,2	-22,95	0,186
			75,5	0,130				
			64,0	0,068				
			54,2	0,032				
X	$(CH_2)_5$	$C \equiv CH$	83,0	0,383	19,1	9,4	-17,6	0,204
			75,5	0,171				
			64,0	0,082				
			54,2	0,036				
XI	$(C_2H_5)_2$	$CH=CHCH_3$	83,0	0,226	25,3	12,9	- 1,31	0,038
			73,5	0,085				
			64,0	0,03				
XII	$(C_2H_5)_2$	$C(CH_3)=CH_2$	83,0	0,559	23,4	12,2	- 4,92	0,085
			73,5	0,213				
			64,0	0,084				
XIV	$(C_2H_5)_2$	$C(C_6H_5)=CH_2$	83,0	0,158	18,4	8,5	-21,5	0,101
			73,5	0,078				
			64,0	0,036				
XV	$(C_2H_5)_2$	$CH=CHC_6H_5$	83,0	2,04	26,42	14,2	- 4,45	0,151
			73,5	0,756				
			64,0	0,254				

Таким образом, мы имеем дело с внутримолекулярным синхронным процессом [6], движущей силой которого является нуклеофильная атака углеродного атома 4 по атому 6.

В табл. 3 приведена температурная зависимость констант скоростей циклизации солей I—XV. Там же даются вычисленные значения энергии, энтропии активации и констант скоростей при 25°.

Описание эксперимента

Измерения велись на спектрофотометре СФ-4А. Для всех исходных и циклизованных солей наблюдается выполнимость закона Ламберта-Бера. Исходные аммониевые соли получены по [1,2].

Применялась следующая методика эксперимента. Водный раствор соли при концентрации 10^{-3} — 10^{-4} *н* термостатировался в кварцевых кюветах. Измерения велись при волне 235 *нм*, константы скорости вычислялись с графиков $[-\lg [D - D_{\infty}] - (t)]$ и по формуле

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D_t - D_{\infty}},$$

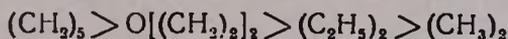
где D_0 , D_{∞} и D_t — начальная, конечная и текущая оптические плотности. Результаты приведены в таблицах.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СVII. ԴԻԱԿԻԼ(ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)- α -ՖՈՐԻԼԻՄԵԹԻԼ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԶԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ. Մ. ԹԱԼՄԱԶՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիակիլիլիլ(պրոպարգիլ)- α -ֆորիլմեթիլ ամոնիումային աղերում ալիլ խմբերը ցիկլացման ռեակցիայի վրա թողած իրենց դրական ազդեցությունը դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝



Հաստատված է, որ շորորդային ամոնիումային աղերում ալիլային խմբի փոխարինումը պրոպարգիլայինով բացասաբար է ազդում ռեակցիայի արագության վրա: β , γ -Չհագեցած խմբում տեղակալիչները ցիկլացման արագության վրա ունեն բացասական ազդեցություն:

Նկատված փաստերի և զրականական տվյալների հիման վրա առաջարկված է ցիկլացման ռեակցիայի սխեման:

INVESTIGATION OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CVII. THE INTERMOLECULAR CYCLIZATION KINETICS OF DIALKYLALLYL-(PROPARGYL)- α -FURYL METHYL AMMONIUM SALTS

K. Ts. TAHMAZIAN, R. S. MKRTCHIAN and A. T. BABAYAN

The cyclization kinetics of quaternary ammonium salts with the general formulas I—XVII has been studied with the purpose of determining the effect of structure on the cyclization rate. A probable cyclization scheme has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм. ССР; 4 (1972).
2. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ЖОРХ (в печати).
3. R. Hoffman, Acc. Chem. Res., 4, 1 (1971).
4. J. Souer, H. West, Angew. Chem., 74, 353 (1962).
5. A. Wasserman, Trans. Faraday Soc., 34, 128 (1938).
6. R. B. Woodward, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 87, 395, 4388 (1965).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXXVI. СИНТЕЗ, ИК И МАСС-СПЕКТРЫ 2(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-
 -4,5-ДИОКСИПИРИМИДИНОВ

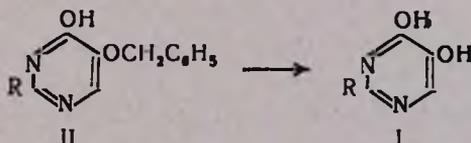
А. А. АРОЯН, М. А. ҚАЛДРИҚЯН, С. А. ХУРШУДЯН и Р. Г. МИРЗОЯН

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

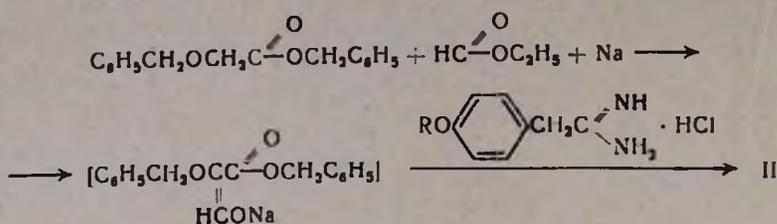
Поступило 16 VII 1973

Гидролизм 4-окси-5-бензилоксипиримидинов бн соляной кислотой синтезированы 2-(*n*-алкоксибензил)-4,5-диоксипиримидины и исследованы их ИК и масс-спектры.
 Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 5.

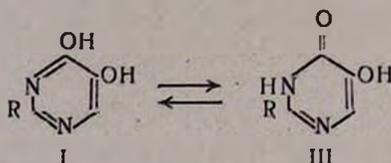
В продолжение предыдущих исследований [1] представляли определенный интерес синтез и исследование структуры 2-(*n*-алкоксибензил)-4,5-диоксипиримидинов (I), содержащих, помимо всех групп, имеющих в исследованных ранее пириимидинах, гидроксильную группу в положении 5, исключаящую лактим-лактамную таутомерию. Одним из возможных промежуточных соединений для синтеза 5-оксипириимидинов I могут служить пириимидин-5-эфиры (II), содержащие бензильную группу, наиболее часто применяемую в ряду гетероциклических соединений в качестве защитной группы [2]. Переход от II к I осуществлен нами гидролизом 4-окси-5-бензилоксипириимидинов (II) бн соляной кислотой.



Исходными веществами для получения II служили гидрохлориды *n*-алкоксифенилацетамидинов [3] и бензиловый эфир бензилоксиуксуоной кислоты [4]. Взаимодействием последнего с этилформиатом в присутствии натрия в абс. эфире получена натриевая соль бензинового эфира α -бензилокси- β -оксиакриловой кислоты, которая без выделения введена во взаимодействие с амидинами *n*-алкоксифенилуксуоных кислот.



В ИК спектре 2-(*n*-метоксибензил)-4,5-диоксипиримидина наблюдается сильное поглощение в области 1670 см^{-1} , характерное для $\text{C}=\text{O}$ и показывающее большую вероятность 4-оксо-5-окси-структуры III для 4,5-диоксипиримидинов.



В области $2200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ наблюдается сильное и очень широкое поглощение с максимумом $2800\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$, значительно превосходящее по интенсивности соответствующее поглощение 4,6-диоксипиримидинов [1] и характерное для сильно ассоциированных гидроксилсодержащих соединений. Однако в спектре имеется и небольшое поглощение в области 1580 см^{-1} , которое приписывается ароматическому пиримидиновому кольцу. Оно указывает на наличие некоторого количества и диоксистеруры I.

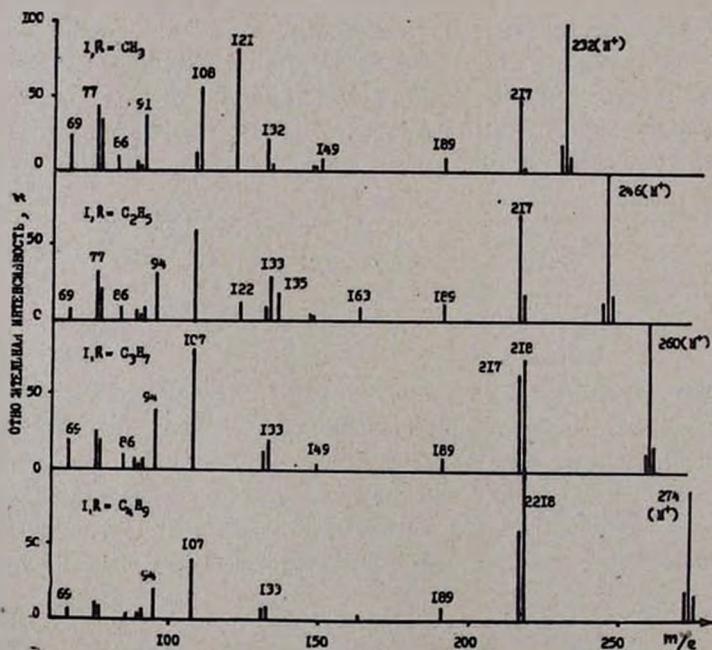
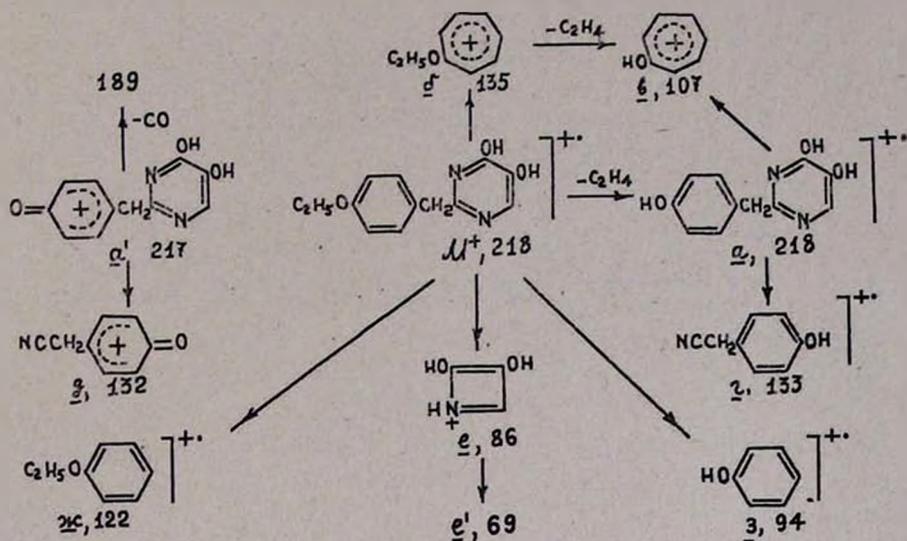


Рис. 1.

Масс-спектры I (кроме Ie) характеризуются максимальным пиком молекулярных ионов (рис. 1), диссоциативная ионизация которых преимущественно связана с распадом алкоксильного центра, разрывом С-С-пириимидил-бензильной связи и деструкцией связей пириимидинового ядра.



Ионы с массами 122, 94 и 86 являются перегруппировочными. Первые два образуются при разрыве С-С-алкоксибензильной связи с миграцией одного атома водорода. С ростом длины алкильного радикала R увеличивается интенсивность пика иона α и резко уменьшается интенсивность пиков β и δ . Последний в спектрах Iв-г практически отсутствует. Пики ионов γ , δ и ϵ , обусловленные распадом пириимидинового ядра, имеют сравнительно низкую интенсивность, что объясняется легкостью разрыва бензильной и R-O эфирной связей. Сравнение масс-спектров I и 2-метил-4,5-диоксипириимидина [5] показывает, что при замене метильного радикала алкоксибензильным существенно подавляется распад пириимидинового цикла и основные пути диссоциативной ионизации молекул I при электронном ударе определяются наличием алкоксибензильной группы в ядре пириимидина.

Максимальный пик в спектрах II (рис. 2) отвечает иону, образовавшемуся при разрыве O-C-бензильной связи (пик иона с m/e 91). Пириимидиновое ядро практически не распадается. Интенсивности пиков ионов, вызванные наличием алкоксибензильной группы, незначительны, за исключением иона с m/e 107. Высокую интенсивность имеет перегруппировочный пик иона с m/e 92, образующегося через шестичленное переходное состояние с миграцией атома водорода к заряженному фрагменту.

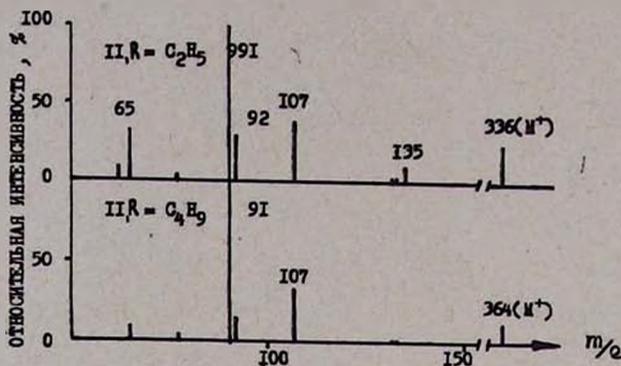
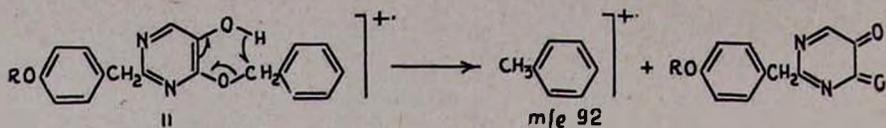
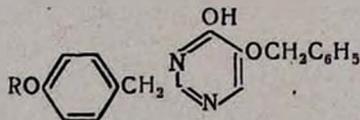


Рис. 2.

Экспериментальная часть

2-(*p*-Алкоксибензил)-4-окси-5-бензилокси-1,2,4-триазины. Смесь 12,8 г (0,05 моля) бензилового эфира бензилоксиуксусной кислоты [4] и 3,7 г (0,05 моля) этилформиата прикапана при перемешивании к суспензии 1,15 г (0,05 г-ат) натрия в 50 мл абс. эфира. После удаления эфира к остатку прибавлялся амидин, полученный из 0,05 моля гидрохлорида *p*-алкоксифенилацетамидина и 1,15 г (0,05 г-ат) натрия в 20 мл абс. этанола. Смесь нагревалась при перемешивании 8—10 час., после чего гидролизовалась соляной кислотой до pH 5. Выделившееся вещество кристаллизуется при стоянии (табл. 1).

Таблица 1

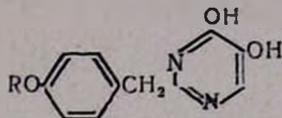


R	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
			С		Н		N	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	34,3	138—139	70,36	70,79	5,10	5,62	8,27	8,69
C ₂ H ₅	42,8	158—159	71,44	71,40	5,82	5,99	8,47	8,32
C ₃ H ₇	62,0	147—148	72,33	71,97	6,61	6,32	7,55	7,99
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	43,0	145—146	72,40	71,97	6,12	6,32	8,16	7,99
C ₄ H ₉	42,0	130—131	72,67	72,22	7,02	6,63	7,99	7,68
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	33,5	161—162	71,95	72,22	7,08	6,63	7,11	7,68

* Перекристаллизация из этилацетата.

2-(*n*-Алкоксибензил)-4,5-диоксиимидин. Смесь 0,01 моля 2-(*n*-алкоксибензил)-4-окси-5-бензилоксиимидина и 82 мл 6 *n* соляной кислоты кипятилась 6—8 час. Кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
			С		Н		N	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	77,0	235—236	62,00	62,06	5,82	5,20	11,55	12,06
C ₂ H ₅	68,0	200—201	63,84	63,44	6,12	5,73	11,31	11,37
C ₃ H ₇	80,0	245—246	64,97	64,60	5,94	6,10	10,64	10,76
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	75,0	230—231	64,36	64,60	6,40	6,10	10,55	10,76
C ₄ H ₉	53,9	225—226	65,92	65,67	6,56	6,61	10,65	10,22
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	71,4	251—252	65,85	65,67	6,37	6,61	10,47	10,22

Масс-спектры сняты на МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 120—160°

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXVI. 2-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆՉԻԼ)-4,5-ԴԻՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ,
ԻԿ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐ

Զ. Ա. ՉԱՐՈՏԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻՎՅԱՆ, Ս. Հ. ԽՈՒՐՇՈՒԴՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ

Կառուցվածքի և կենսաբանական հատկությունների միջև եղած կապի պարզաբանման նպատակով սինթեզվել են 2-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,5-դիօքսիպիրիմիդինների համապատասխան 5-բենզիլօքսիպիրիմիդինների հիդրոլիզով: Ուսումնասիրվել են 4,5-դիօքսիպիրիմիդինների իԿ և մասս-սպեկտրները:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XXXVI. SYNTHESIS, IR AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES
2-(*p*-ALKOXYBENZYL)-4,5-DIHYDROXYPYRIMIDINES

H. A. HAROYAN¹, M. A. KALDRIKIAN, S. A. KHURSHUDIAN
and R. G. MIRSOYAN

Some 2-(*p*-alkoxybenzyl)-4,6-dihydroxypyrimidines have been obtained by hydrolysis of corresponding 5-benzylloxypyrimidines and their IR and mass-spectrometric studies carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Л. В. Хажакян, Арм. хим. ж., 22, 24 (1969).
2. D. J. Brown, „The pyrimidines“, p. 238, 1962, N. Y.—L. D. E. O'Brien, L. T. Weinstein, R. H. Springer, C. C. Cheng, J. Heterocycl. chem., 4, 49 (1967).
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
4. J. H. Chesterfield, J. F. W. Mcomle, M. S. Tute, J. Chem. Soc., 1960, 4591.
5. K. Unthelm, G. Hulstendohl, Acta Chem. Scand., 25, 3227 (1972).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XL. 5-АЛКОКСИБЕНЗИЛ-6-ЭТОКСИМЕТИЛПИРИМИДИНЫ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и **А. А. АРОЯН**

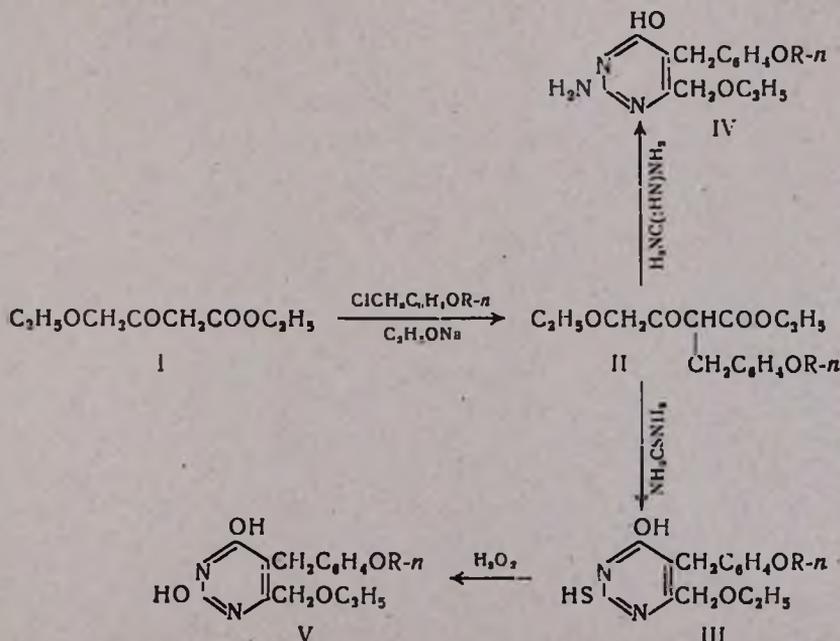
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна АН
 Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

Взаимодействием γ -этоксинацетоуксусного эфира с *n*-алкоксибензилхлоридами получены α -(*n*-алкоксибензил)- γ -этоксинацетоуксусные эфиры, циклизацией которых с тиомочевниной, гидроклоридом гуанидина синтезированы 2-меркапто- и 2-амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидины. Окислением перекисью водорода 2-меркаптопроизводные превращены в 2,4-диоксипиримидины.

Табл. 4, библи. ссылок 6.

Известно, что пиримидины с различными функциональными группами представляют интерес с точки зрения противоопухолевой активности [1—3]. Ранее нами сообщалось [4] о синтезе некоторых 5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов, содержащих алкоксильную группу в положениях 4 или 6. В развитие этих работ представлялось интересным выяснить влияние удаления алкоксильного радикала в положении 6 от пиримидинового кольца метиленовой группой. С этой целью нами синтезированы пиримидины III—V по схеме

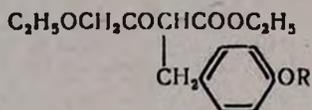


Экспериментальная часть

γ -Этоксиацетоуксусные эфиры (I) получены конденсацией этилового эфира этоксиуксусной кислоты [5] с этилацетатом [6].

α -(*n*-Алкоксибензил)- γ -этоксиацетоуксусные эфиры (II). Смесь 34 г (0,2 моля) γ -этоксиацетоуксусного эфира, 0,2 моля *n*-алкоксибензилхлорида и этилата натрия, приготовленного из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 150 мл безводного спирта, нагревалась на водяной бане 6—7 час. Спирт отгонялся, остаток после прибавления 120 мл воды экстрагировался эфиром, эфирный слой высушивался над безводным сернистым натрием и перегонялся (табл. 1).

Таблица 1

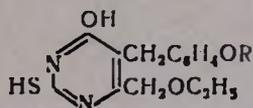


R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	А н а л и з, %			
					С		Н	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	45,0	185—186	1,0877	1,4971	65,61	65,28	7,81	7,53
C ₂ H ₅	51,3	190—191	1,4950	1,0656	66,02	66,21	7,78	7,84
C ₃ H ₇	45,6	200—201	1,0422	1,4838	67,30	67,05	8,30	8,12
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	44,1	196—197	1,4913	1,0518	66,89	67,05	7,89	8,12
C ₄ H ₉	47,6	208—209	1,0415	1,4892	68,17	67,83	8,70	8,39
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	50,5	205—206	1,0313	1,4848	68,10	67,83	8,37	8,39

2-Меркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидины (III). К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 150 мл безводного спирта, прибавлялось 0,1 моля II и 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины. После нагревания смеси в течение 8 час. отгонялся спирт, остаток после прибавления 150 мл воды экстрагировался эфиром. Водный слой подкислялся 10% соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывались, промывались безводным эфиром и перекристаллизовывались из 50% спирта (табл. 2).

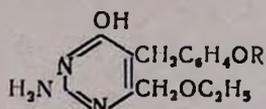
2-Амиго-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидины (IV). Смесь 0,01 моля II, 0,9 г (0,01 моля) гидрохлорида гуанидина и этилата натрия, приготовленного из 0,46 г (0,02 г-ат) натрия и 60 мл безводного спирта, нагревалась при перемешивании 6 час. Спирт отгонялся, остаток после прибавления 100 мл воды подкислялся уксусной кислотой. Кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из смеси диметилформамида с водой (2:1) (табл. 3).

Таблица 2



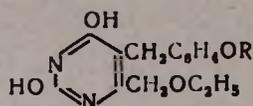
R	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			N		S	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	54,0	148—149	9,34	9,11	10,69	10,46
C ₂ H ₅	52,4	150—151	8,47	8,74	10,27	10,00
C ₃ H ₇	58,8	152—153	8,07	8,37	9,25	9,58
изо-C ₃ H ₇	60,0	153—154	8,00	8,37	9,39	9,58
C ₄ H ₉	60,8	145—146	8,24	8,04	9,02	9,20
изо-C ₄ H ₉	61,7	154—155	8,33	8,04	8,96	9,20

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %					
			N		C		H	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	64,1	278—279	14,55	14,52	62,29	62,26	6,65	6,62
C ₂ H ₅	53,4	291—292	13,51	13,85	63,61	63,34	7,29	6,97
C ₃ H ₇	56,3	276—277	12,91	13,24	64,69	64,33	6,93	7,30
изо-C ₃ H ₇	61,8	277—278	13,15	13,24	64,60	64,33	7,20	7,30
C ₄ H ₉	52,5	280—281	13,00	12,68	64,94	65,23	7,50	7,60
изо-C ₄ H ₉	56,0	284—285	12,60	12,68	65,06	65,23	7,48	7,60

2,4-Диокси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидины (V). К раствору 0,005 моля III в 3,3 мл 4 *n* едкого натра при перемешивании прикапывалось 2 мл 30% перекиси водорода в 2 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане 10 мин. Нерастворимая часть отфильтровывалась и фильтрат подкислялся уксусной кислотой. Кристаллы промывались водой и перекристаллизовывались из смеси вода-диметилформамид (1:2) (табл. 4).



R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			N		C		H	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	93,0	196—197	9,49	9,65	61,89	62,05	5,91	6,25
C ₂ H ₅	97,8	218—219	8,92	9,20	62,82	63,14	6,35	6,62
C ₃ H ₇	94,4	210—211	8,47	8,80	63,84	64,13	6,80	6,96
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	96,7	207—208	8,50	8,80	64,35	64,13	6,91	6,96
C ₄ H ₉	92,8	194—195	8,38	8,42	64,87	65,04	7,07	7,27
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	97,2	212—213	8,59	8,42	64,76	65,04	7,00	7,27

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XL. 5-ԱԿՕՔՍԻԲԵՆՉԻԼ-6-ԷԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐ

1. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ և **Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ**

Էթօքսիացետոքացախաթթվական էսթերի և պ-ալկօքսիբենզիլքլորիդի փոխազդեցությունից ստացված α-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-γ-էթօքսիացետոքացախաթթվի էսթերները (II) թիոմիզանյութի կամ գուանիդինի հիդրոքլորիդի հետ ենթարկվում են ցիկլացման, առաջացնելով համապատասխան պիրիմիդիններ III, IV: III պիրիմիդինները օքսիդացված են 2,4-դիօքսիածանցյալներին:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XL. THE 5-ALKOXYBENZYL-6-ETHOXYMETHYLPYRIMIDINES

L. A. GRIGORIAN, M. A. KALDRKIAN and **H. A. HAROYAN**

The synthesis of new pyrimidines derivatives which are pharmacologically important is described. α-(*p*-Alkoxybenzyl)-γ-ethoxy esters are prepared by the reaction of γ-ethoxyacetoacetate with a *p*-alkoxybenzylhalide in the presence of sodium ethoxide. Condensation of the esters with thiourea and guanidine hydrochloride produces the corresponding pyrimidines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Z. Buděšnsky, F. Roubinek, E. Svátek, Coll., 30, 3730 (1965).
2. R. J. Rutman, A. Cantarow, K. E. Paschke, Cancer Res., 14, 119 (1954).
3. C. Heidelberger, K. C. Leibman, E. Harbers, P. M. Bhargava, Cancer Res., 17, 399 (1957).
4. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 341, 401 (1969); 23, 462 (1969).
5. А. Е. Арбузов, Г. Камид, ЖОХ, 17, 2149 (1947).
6. C. Plantadosi, V. G. Skrulason, J. L. Irvin, J. M. Powell, J. Med. chem., 7, 337 (1964).

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXVIII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 4-АМИНОМЕТИЛСТИРОЛОВ И ИХ СОЛЕЙ

А. Т. МКРТЧЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

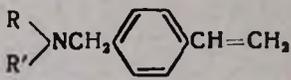
Поступило 26 X 1973

Изучена радикальная полимеризация некоторых 4-аминометилстиролов и их солей. Кинетические исследования показали, что с увеличением длины алкильных заместителей у азота наблюдается понижение скорости полимеризации и характеристической вязкости полимеров. Изучены термомеханические свойства полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Изучена полимеризация 4-аминометилстиролов и их солей, полученных по [1]. Полимеризация проводилась в массе в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Условия полимеризации и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 1,

Таблица 1
 Полимеризация 4-аминометилстиролов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°;
 продолжительность полимеризации $t = 15$ час

		Выход полимера, %	[η] полимера, дл/г	T_c полимера, °С	[η] гидроклоридов полимеров, дл/г
R	R ₁				
CH ₃	CH ₃	82,4	1,09	Каучукоподобный	0,27
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	77,3	0,90	121	0,14
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	61,3	0,29	Каучукоподобный	—
HOCH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	86,6	0,08	.	0,42
(CH ₂) ₅		76,5	1,30	124,5	0,28
O(CH ₂) ₄		88,1	1,16	167	0,56

из которой видно, что утяжеление алифатических остатков приводит к уменьшению значений характеристической вязкости [η] полимеров. На рис. 1 изображена кинетика полимеризации мономеров в массе. Из сопоставления кинетических кривых видно, что 4-диалкиламинометилстиролы по скорости полимеризации образуют ряд: $N(CH_3)_2 > N(C_2H_5)_2 > N(C_4H_9)_2$. Следует отметить, что при полимеризации диалкиламино-

метилстиролов в массе образуются исключительно растворимые полимеры. На рис. 2 представлены термомеханические кривые полимеров 4-аминометилстиролов. Из него видно, что полимер 4-N-морфолилметилстирола имеет наибольшее значение температуры стеклования (T_c), что можно объяснить, по-видимому, возможностью образования водородных связей.

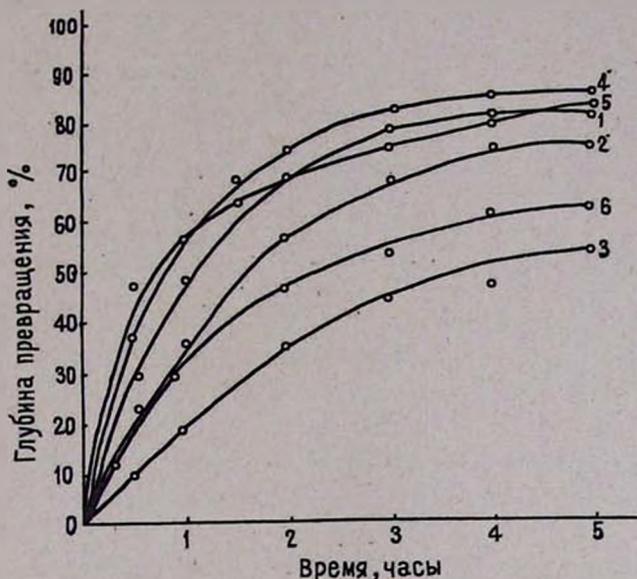


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 4-аминометилстиролов от продолжительности реакции; в массе, инициатор — ДАК 0,5 мол. % (от мономера), температура — 80°. 1 — 4-Диметиламинометилстирол; 2 — 4-диэтиламинометилстирол; 3 — 4-дибутиламинометилстирол; 4 — 4-N-морфолилметилстирол; 5 — 4-N-бутил-N-(β -оксиэтил)аминометилстирол; 6 — 4-N-пиперидилметилстирол.

Полимеризация гидрохлоридов и оксалатов 4-аминометилстиролов проводилась в воде и спирте в присутствии 1 мол. % ДАК при 80° (табл. 2). Из таблицы видно, что соли аминометилстиролов полимеризуются быстрее аминометилстиролов. На двух примерах (оксалат 4-дибутиламинометилстирола и гидрохлорид 4-N-пиперидилметилстирола) показано, что скорость полимеризации в воде значительно выше, чем в спирте. Как и следовало ожидать, увеличение концентрации инициатора приводит к повышению скорости полимеризации.

С целью изучения влияния характера инициирования указанные соли были подвергнуты полимеризации в присутствии 1 мол. % ДАК, персульфата калия и перекиси бензоила при 60° в 33% водных растворах в течение 1 часа; установлен следующий ряд иницирующей способности: ДАК > персульфат калия > ПБ.

Определение характеристических вязкостей $[\eta]$ проводилось в вискозиметре Оствальда при 20°; для растворов полимеров 4-аминометил-

Таблица 2

Полимеризация гидрохлоридов и оксалатов 4-аминометилстиролов
в присутствии 1 мол. % ДАК при 80°: $t' = 0,5$ час

$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ NCH_2 \\ \diagup \\ R' \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH=CH_2$		Раствори- тель	Выход полимера, %		
			концентрация мономера, %		
R	R ₁		10	33	50
Оксалат CH ₃	CH ₃	Вода	91,0	—	97,8
Гидрохлорид C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Вода	72,2	75,2 61,3*	79,0
Оксалат C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Вода	49,5	83,5	—
		Спирт	—	74,2	—
Оксалат HOCH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	Вода	86,0	—	91,5
Гидрохлорид (CH ₃) ₃		Вода	84,6	90,0 72,3*	95,2
		Спирт	—	71,5	—
Оксалат O(CH ₂) ₄		Вода	82,9	90,6	96,7

* Инициатор 0,5 мол. %.

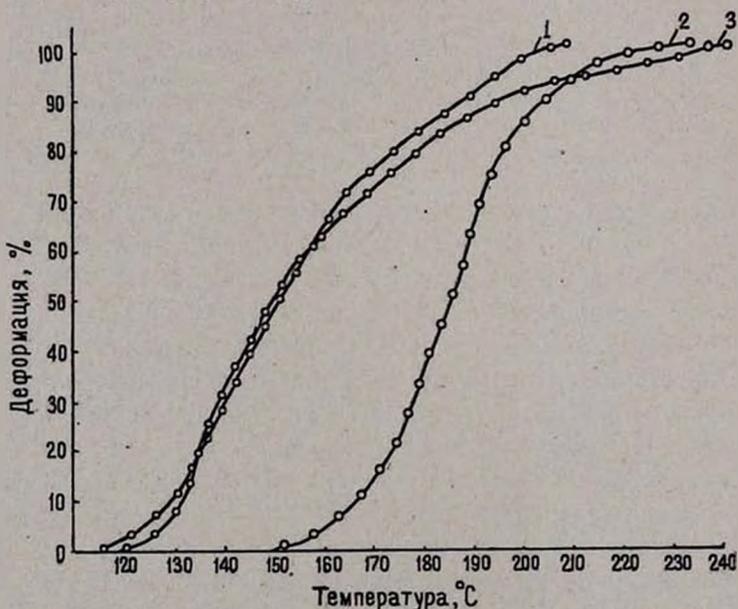


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 4-аминометилстиролов. 1 — 4-N-Пиперидилметилстирол, 2 — 4-N-морфолилметилстирол; 3 — 4-диэтиламинометилстирол.

стиролов в толуоле, а для гидрохлоридов—в подкисленном водном растворе. Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров 4-аминометилстиролов изучались на приборе Цетлина с сотр. [2].

Полимеры 4-аминометилстиролов представляют собой белые порошки, растворяющиеся в хлорсодержащих и ароматических углеводородах и не растворяющиеся в петролейном эфире и низших спиртах. Полимеры гидрохлоридов и оксалатов 4-аминометилстиролов растворяются в воде и спирте.

ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՂԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Նպատակ ունենալով հետազոտել 4-ամինոմեթիլստիրոլների պոլիմերացման ընդունակությունը, ինչպես նաև ստանալ անիոնափոխանակիչ խեժեր, իրականացրել ենք մի քանի 4-ամինոմեթիլստիրոլների և նրանց աղերի ուղիկալային պոլիմերացումը, որը տարվել է մասսայում 0,5 մոլ. % ազոդոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ 80°-ում: Ցույց է տրվել, որ ազոտի մոտ ալկիլ տեղակալիչների մեծացմամբ մոնոմերների պոլիմերացման արագությունը և բնութագրական մածուցիկությունը նվազում է: Հաստատվել է, որ նշված պայմաններում ամինոմեթիլստիրոլների աղերը ավելի արագ են պոլիմերվում, քան ամինոմեթիլստիրոլները:

POLYMERIZATION OF SOME 4-AMINOMETHYLSTYRENES AND THEIR DERIVATIVES

A. T. MKRTCHIAN, G. H. ZHAMKOCHIAN and G. M. POGHOSSIAN

The polymerization of some 4-aminomethylstyrenes has been carried out and the thermomechanical properties and the characteristic viscosities of the polymers obtained thereof have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погоссян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мицоян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
 2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

3-МЕТИЛ-15,16,17,18,19,20-ГЕКСАДЕГИДРОПОХОИМБАН

Ф. Р. ШИРОЯН, В. Т. АВЕТЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 22 II 1974

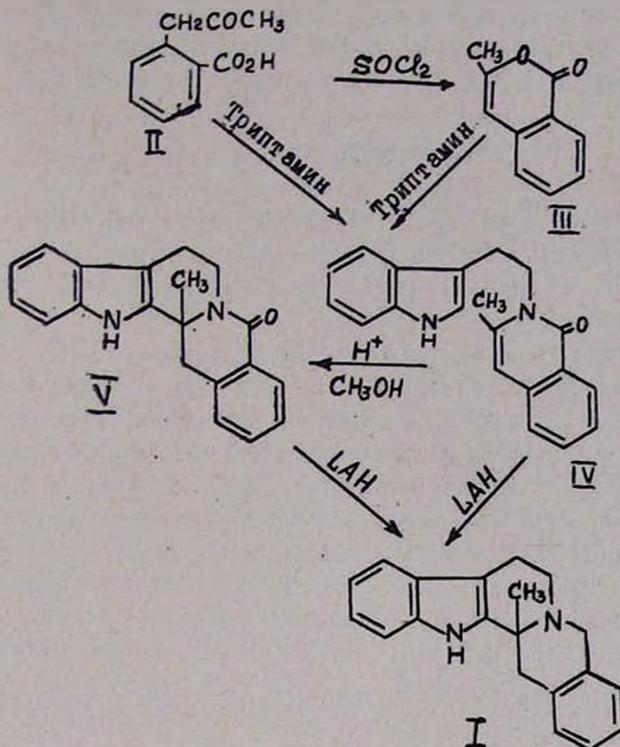
Описан синтез 3-метил-15,16,17,18,19,20-гексадегидропохимбана. Рассмотрение ИК спектров показало, что хинолизидиновый фрагмент в этом соединении находится преимущественно в *транс*-конформации.

Библ. ссылок 8.

В предыдущих сообщениях этого ряда были описаны основания индолохинолизидинового строения, содержащие ангулярную метильную группу, среди которых были найдены соединения с высокой психофармакологической активностью [1]. Поскольку кольцевая система индоло-(2,3-а)хинолизида составляет важнейший фрагмент йохимбиновых и гетеройохимбиновых алкалоидов, представлялось интересным синтезировать 15, 16, 17, 18, 19, 20-гексадегидропохимбан (I), содержащий ангулярную метильную группу при С-3. Основание I синтезировано по приведенной ниже схеме; этим же путем Риббенс и Наута [2] конденсацией триптамина с изокумаринном получили 15, 16, 17, 18, 19, 20-гексадегидропохимбан, не содержащий метильной группы при С-3.

3-Метилизокумарин (III) получен нагреванием кетокислоты II с небольшим избытком хлористого тионила в бензольном растворе.

Конденсация еноллактона (III) с триптамином проводилась кипячением эквимольных количеств компонентов в *m*-ксилоле. Строение полученного енамида (IV) подтверждено ИК, ЯМР и УФ спектрами, а также положительной цветной реакцией Эрлиха, указывающей на наличие свободного положения 2 в индольном ядре. В ИК спектре присутствует полоса поглощения при 1635 см^{-1} , характерная для енамидной двойной связи, и поглощение при 1650 см^{-1} , указывающее на наличие енамидной карбонильной группы. В ПМР спектре обнаружены сигналы метильных протонов при 2,28 м. д. и сигнал протона при 6,28 м. д., свидетельствующие о наличии группы $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$. УФ спектр этого соединения был идентичен спектру, приведенному Риббенсом и Наута для 15, 16, 17, 18, 19, 20-гексадегидропохимбана.



Циклизация енамида IV в пентациклический лактам V осуществлялась кипячением его метанольного раствора, содержащего серную кислоту. Образование пентациклического лактама V, по-видимому, происходит в результате циклизации протонированного енамида, реагирующего в форме мезомерного карбониево-иммониевого иона [3].

Отрицательная цветная реакция Эрлиха, а также отсутствие изокарбостирильного хромофора в УФ спектре подтверждают строение пентациклической системы V.

Пентациклический лактам V восстанавливался в основание I алюмогидридом лития в тетрагидрофуране. В ПМР спектре обнаружен сигнал при 1,7 м. д., свидетельствующий о наличии группы >C-CH_3 [4].

Обнаружение «больмановских» полос поглощения в ИК спектре в области $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ указывает на преимущественную *транс*-конформацию хинолизидинового фрагмента в этом соединении.

Показано, что енамид IV может быть получен также конденсацией триптамина с кетокислотой II.

Восстановительная циклизация енамида IV в основание I проводилась алюмогидридом лития в тетрагидрофуране.

Идентичность энамидов II и оснований I, полученных различными путями, подтверждалась отсутствием депрессии температуры плавления, сравнением ИК и ПМР спектров, а также с помощью ТСХ.

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрофотометре СФ-4, ИК спектры—на спектрографе UR-10, ПМР спектры—на радиоспектрометре Т-60 (рабочая частота 60 Мгц, δ —шкала), ТСХ проводилась на Al_2O_3 II степени активности.

о-Ацетонилбензойная кислота (II) получена по [5,6].

3-Метилизокумарин (III). Раствор 9,8 г (0,05 моля) кетокислоты II в 6,9 мл свежеперегнанного хлористого тионила в 40 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником 5—6 час., после чего бензол и избыток хлористого тионила отгонялись при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток охлаждался водой и перекристаллизовывался из *n*-гептана. Получено 6,8 г (77,2%) кристаллического продукта с желтоватым оттенком, т. пл. 73—74°. В [7] указана т. пл. 74—75°. Найдено %: С 75,30; Н 5,06. $C_{10}H_8O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 5,00. ЯМР спектр (CCl_4 , TMS): δ 2,2 (3H, CH_3), 6,2 (винильный протон), 7,2—7,8 (аром. протоны). ИК спектр: ν 1660 (C=C), 1720 ($>C=O$), 1610 cm^{-1} (аром. ядро).

N-[\beta-(3-Индолил)этил]-3-метилизокарбостирил (IV). а) Раствор 3 г (0,018 моля) триптамина и 3,2 г (0,02 моля) III в 100 мл *m*-ксилола кипятился в атмосфере азота 4—5 час., затем сливался при перемешивании в стакан с 2-кратным объемом петролейного эфира. Выделившиеся маслянистые кристаллы, полностью кристаллизующиеся при растирании, отфильтровывались, промывались спиртом и перекристаллизовывались из смеси бензол-спирт (2:1). Выход 3,6 г (63,8%), т. пл. 218—220°. Найдено %: С 79,05; Н 5,48; N 9,63. $C_{20}H_{18}N_2O$. Вычислено %: С 79,41; Н 5,62; N 9,27. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), $R_f=0,78$.

б) Раствор 6,5 г (0,04 моля) триптамина и 8 г (0,45 моля) кетокислоты II в 360 мл *m*-ксилола кипятился в атмосфере азота с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, 7—8 час., после чего отгонялось около 200—250 мл ксилола. Выделившиеся кристаллы отфильтровывались и промывались 20—30 мл этанола. После перекристаллизации из смеси бензол-спирт (2:1) получались светлокремовые кристаллы с т. пл. 219—220°. Выход 9 г (72,6%). ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), $R_f=0,78$. Т. пл. смешанной пробы обоих образцов депрессии не дает.

3-Метил-21-оксо-15, 16, 17, 18, 19, 20-гексадегидрохимбан (V). Раствор 2,9 г (0,09 моля) энамида IV и 280 мл 10 *n* раствора серной кислоты в 500—600 мл метанола кипятился на водяной бане 2,5—3 часа. Затем прибавлялось 560 мл воды и раствор концентрировался до небольшого объема. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промы-

валясь несколько раз водой и высушивались. Выход 2,4 г (83%), т. пл. 295—298° (из диметилформамида). Найдено %: С 79,70; Н 5,71, N 8,95. $C_{20}H_{18}N_2$. Вычислено %: С 79,47; Н 5,96; N 9,27. ИК спектр: ν 1650 (С=О амидн.), 3470 cm^{-1} (NH). С реактивом Эрлиха вещество не дает окрашивания. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), $R_f = 0,83$.

3-Метил-15, 16, 17, 18, 19, 10-гексадегидрохимбан (I). а) К раствору 1,2 г (0,03 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абс. эфира при перемешивании в атмосфере азота прибавлялось 2 г (0,006 моля) V в 200 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 5—7 час., затем охлаждалась и разлагалась смесью тетрагидрофуран—вода (1:3). Жидкость сливалась, осадок несколько раз промывался тетрагидрофураном и соединенный тетрагидрофурановый раствор обрабатывался 160 мл 2 н раствора соляной кислоты, растворитель удалялся. При охлаждении оставшегося водного раствора выпадали бесцветные кристаллы гидрохлорида.

Свободное основание получалось обработкой водной суспензии гидрохлорида 2 н раствором аммиака и очищалось пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью алюминия. Выход 1,55 г (81,5%), т. пл. 107—110°. Найдено %: С 83,51; Н 7,06; N 9,54. $C_{20}H_{20}N_2$. Вычислено %: С 83,33; Н 6,94; N 9,69. Гидрохлорид, т. пл. 228—232°. Найдено %: Cl 10,69. $C_{20}H_{21}N_2Cl$. Вычислено %: Cl 10,94. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), $R_f = 0,73$, (бензол—этанол, 10:1), $R_f = 0,75$.

б) Из 2 г (0,006 моля) енамида IV и 1,2 г (0,03 моля) алюмогидрида лития по вышеописанному способу получено основание I. Выход 1,4 г (74%), т. пл. 107—108°. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), $R_f = 0,73$; (бензол—этанол, 10:1), $R_f = 0,75$. Т. пл. смешанной пробы с вышеописанным образцом не дала депрессии.

ԻՆԴՈՒԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ

3-ՄԵԹԻԼ-15,16,17,18,19,20- ՀԵԲՍԱԿԵԶԻՄԻՐՈՂԻՄԲԱՆ

Յ. Ռ. ՇԻՐՈՑԱՆ, Վ. Բ. ԱՎԵՏՅԱՆ և **Գ. Տ. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ**

Բիրլոգիական հատկություններ ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված է 3-մեթիլ-15,16,17,18,19,20-հեքսադեհիդրոիոհիմբան: Ինֆրակարմիր սպեկտրըների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ քիմիկոլոգիինային օղակը այդ միացությունում հանդես է գալիս հիմնականում տրանս- կոնֆորմացիայով:

INDOLE DERIVATIVES

3-METHYL-15,16,17,18,19,20-HEXADEHYDROYOHIMBANE

F. R. SHIROYAN, V. T. AVETIAN and G. T. TATEVOSSIAN

3-Methyl-15,16,17,18,19,20-hexadehydroyohimbane has been synthesized for biological investigation purposes. Its ir-spectra show that the quinolizidine ring in it is found mainly in the trans conformation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. C. Ribbens W. Th. Nauta; Rec. trav. chim., 79, 854 (1960).
3. А. Г. Терзян, С. П. Авакян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 509 (1971).
4. E. Winterfeldt, Chem. Ber., 97, 2463 (1964).
5. W. R. H. Hurlley, J. Chem. Soc., 1929, 1870.
6. D. G. Buchley, E. Ritchie, W. C. Taylor, Aus. J. Chem., 1969, 22 (3), 577.
7. J. W. Chattarjea, C. Bhakta, T. R. Vakula, J. Indian Chem. Soc., 1972, 49, 1161.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXIV. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С *транс*-1,4-ДИБРОМ-2-АЛКЕНАМИ

Н. Г. НОНЕЗЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 25 IV 1974

Изучена поликонденсация первичных алифатических аминов с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами в присутствии двойного мольного количества 10% водной щелочи. Показано, что с увеличением длины алкильной группы и ее разветвленности образование четвертичных аммониевых солей затрудняется, что приводит к линейно-растворимым полиаминам с третичной аминогруппой и β,γ -кратной связью в главной полимерной цепи. Установлено, что частично сшитые полимеры при нагревании с водной щелочью подвергаются Гофмановскому расщеплению, превращаясь в растворимые полиамины.

Табл. 4, библиограф. ссылки 4.

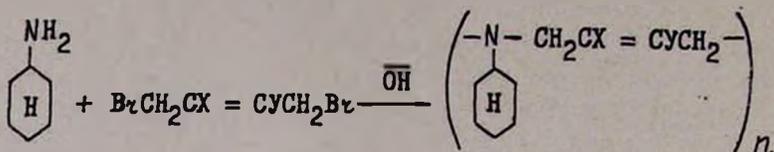
Реакция первичных алифатических аминов с α,ω -дигалогеналкенами обычно приводит к сшитым полимерам [1] в результате образования четвертичных солей аммония. Последние особенно легко получаются в случае 1,4-дигалоген-2-алкенов [2].

Недавно нами было показано, что при применении в этой реакции ароматических первичных аминов имеет место линейная поликонденсация, приводящая к растворимым алифатоароматическим полиаминам [3]. Затруднение образования четвертичных аммониевых солей в случае ароматических аминов может объясняться как их меньшей основностью, так и пространственными препятствиями, создаваемыми арильными группами.

Для проверки нами изучена поликонденсация в различной степени стерически затрудненных первичных аминов с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами в присутствии двойного мольного количества 10% водной щелочи.

Резкое отличие констант основностей использованных нами аминов ($4,1-5,6 \cdot 10^{-4}$) от таковых для ароматических аминов ($\sim 4 \cdot 10^{-10}$) может позволить в определенной мере оценить роль электронных и стерических факторов в процессе поликонденсации. Полученные нами данные говорят в пользу влияния стерических факторов. Так, несмотря на то, что при переходе от анилина к циклогексиламину основные свойства сильно увеличиваются, в этом случае также имеет место исключитель-

ное образование линейно-растворимых полиаминов с хорошими выходами

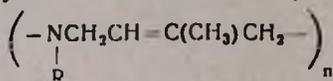


Только *транс*-1,4-дибром-2-бутен в этих условиях наряду с линейным полиамином (59%) образует сшитый полимер с выходом 32%. Картина полностью повторяется при переходе к бутиламину.

Уменьшение алкильного остатка в первичном амине приводит к значительному образованию сшитых полимеров. Алкильные группы построения—трет. бутил и изопропил, приводят к образованию линейно-растворимых полимеров. Аналогично ведет себя бензиламин.

Таблица 1

Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2-метил-2-бутена

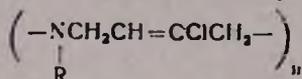


R	Выход, %	Температура размягчения, °C	Анализ N, %		[η] CHCl ₃ , 20°C	Растворимость	Сшитый полимер, %
			найдено	вычислено			
CH ₃	75,3	95—113	13,80	14,40	0,1	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	—
C ₂ H ₅	60,4	вязкое	12,30	12,60	0,087	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O, CHCl ₃	9,1
C ₃ H ₇	60,8	вязкое	10,90	11,20	0,044	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	20,8
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	97,5	115—134	10,80	11,20	0,08	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	—
C ₄ H ₉	71,9	вязкое	9,40	10,07	0,038	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH (м), CH ₃ COCH ₃ , гор. H ₂ O	—
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	77,6	вязкое	10,0	10,07	0,031	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃	—
C ₆ H ₁₁	77,6	вязкое	8,62	8,48	0,064	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃	—
CH ₂ =CHCH ₂	61,8	вязкое	11,10	11,38	0,150	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	—
C ₆ H ₅ CH ₂	98,2	56—82	8,09	8,11	0,092	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ COOH	—
HO(CH ₂) ₂	85,0	вязкое	11,40	11,02	0,067	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	14,9

Интересное наблюдение было сделано при поликонденсации метиламина с 1,4-дибром-2-алкенами. Осуществление реакции при низких температурах приводит к исключительному образованию сшитых полимеров, при нагревании которых с водной щелочью при $\sim 90^\circ$ получаются растворимые полимеры. Этот факт свидетельствует о том, что в выбранных условиях происходит гофмановское расщепление сшитых полимерных четвертичных аммониевых солей. Как и следовало ожидать, при этом переходе от метила к этилу и пропилу гофмановское расщепление [4] затрудняется и количество сшитого полимера возрастает.

Таблица 2

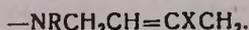
Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена



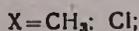
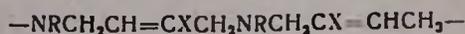
R	Выход, %	Температура размягчения, °C	Анализ N, %		$[\eta]$ CHCl ₃ , 20°C	Растворимость	Сшитый полимер, %
			найде- но	вычис- лено			
CH ₃	97,7	71–106	11,40	11,80	0,088	CHCl ₃ (м) N-метил- пирролидон	—
C ₂ H ₅	91,3	71–79	10,70	10,40	0,055	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	—
C ₃ H ₇	99,0*	>230	8,10	7,77			—
изо-C ₃ H ₇	83,6	83–104	12,31	12,72	0,074	CHCl ₃ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃ , гор. H ₂ O	—
C ₄ H ₉	76,9	вязкое	9,25	9,61	0,047	CHCl ₃ , CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ OH, гор. H ₂ O CH ₃ OH (частично)	—
трет-C ₄ H ₉	91,0	105–120	9,15	9,61	0,033	CHCl ₃ , CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, C ₆ H ₆ (частично)	—
C ₆ H ₁₁	93,0	вязкое	8,23	7,54	0,08	CHCl ₃ , C ₆ H ₆	—
CH ₂ =CHCH ₂	48,7	130–140	9,23	9,60	0,17	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	45,2
C ₆ H ₅ CH ₂	98,2	78–88	7,61	7,23	0,15	CHCl ₃ , C ₆ H ₆	—
HO(CH ₂) ₂	58,3	вязкое	9,10	9,49	0,073	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	12,2

* Полученный полимер был растворен в эфире, однако после удаления растворителя при 20° он стал сшитым.

В таблицах для простоты молекулярное звено полиаминов, полученных из 1,4-дибром-2-метил-2-бутена и 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена, изображено в виде



Однако, по всей вероятности, в результате поликонденсации по обоим возможным направлениям чередование ненасыщенной группы в этих случаях правильнее изобразить следующим образом:



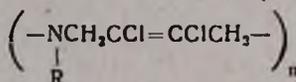
При стоянии или нагревании растворов полиаминов характеристическая вязкость не меняется, что наводит на мысль об отсутствии в полимерах концевого атома брома.

Экспериментальная часть

Поликонденсация первичных алифатических аминов с транс-1,4-дигалоген-2-алкенами. К смеси 0,1 моля первичного алифатического амина и 0,2 моля 10% водного раствора едкого натра при комнатной температуре прикапывалось 0,1 моля 1,4-дигалоген-2-алкена. После 2-часо-

Таблица 3

Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена



R	Выход, %	Температура размягчения, °С	Анализ N, %		[η], CHCl ₃ , 20°С	Растворимость
			найдено	вычислено		
CH ₃	84,2	62—73	9,71	9,21	0,052	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
C ₂ H ₅	85,5	150—156	8,16	8,43	0,048	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH (частично)
C ₃ H ₇	83,0	73—82	7,91	7,77	0,046	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
изо-C ₃ H ₇	99,4	104—123	7,72	7,77	0,065	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
C ₄ H ₉	90,2	вязкое	6,86	7,23	0,04	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH
трет-C ₄ H ₉	87,6	270—281	7,10	7,23	0,053	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃ , CHCl ₃ (частично)
C ₆ H ₁₁	92,0	150—160	6,69	6,36	—	—
CH ₂ =CHCH ₂	91,6	86—93	7,65	7,86	0,049	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
C ₆ H ₅ CH ₂	97,3	60—66	5,83	6,14	0,11	CHCl ₃ (частично) N-метилпирролидон
HO(CH ₂) ₂	74,2*	вязкое	7,73	7,69	0,13	CHCl ₃ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH

* Получено также 3,8% сшитого полимера.

вого перемешивания при комнатной температуре смесь нагревалась до 90° еще несколько часов. Конец реакции определялся по расходу взятой щелочи (титрованием). Полимер отделялся декантированием, промывался несколько раз водой и спиртом. Полученные растворимые полимеры отделялись от сшитых полимеров растворением в хлороформе. В случае растворимых в воде полиаминов фильтрованием отделялся сшитый полимер и фильтрат перегонялся досуха в вакууме. К остатку до-

бавлялся метанол, бромистый натрий фильтровался. Полиамин осаждался из эфира. Характеристические вязкости полимеров определялись модифицированным вискозиметром типа Уббелоде с висязим уровнем при 20°. Результаты приведены в табл. 1—4.

Таблица 4

Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2-бутена $\left(\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2- \\ | \\ \text{R} \end{array} \right)_n$

R	Выход, %	Температура размягчения, °C	Анализ N, %		$[\eta]$ CHCl ₃ , 20°C	Растворимость	Сшитый полимер, %
			найдено	вычислено			
CH ₃	93,8	вязкое	16,52	16,80	0,07	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , гор. H ₂ O	—
C ₂ H ₅	63,8	вязкое	14,19	14,40	0,077	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	10,6
C ₃ H ₇	42,3	вязкое	12,93	12,61	0,16	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	51,3
изо-C ₃ H ₇	46,3	вязкое	12,28	12,61	0,089	CHCl ₃ (м), CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	50,9
C ₄ H ₉	54,4	вязкое	11,65	11,20	0,073	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	31,6
трет-C ₄ H ₉	77,6	вязкое	11,50	11,20	0,034	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	—
C ₆ H ₁₁	58,9	90—106	9,25	9,27	0,083	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	32,6
CH ₂ =CHCH ₂	44,0	вязкое	12,10	12,10	0,12	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	43,1
C ₆ H ₅ CH ₂	75,0	75—82	8,34	8,80	0,14	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ (частично)	16,8
HO(CH ₂) ₂	61,9	70—90	12,67	12,38	0,11	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	30,1

β, γ-ԱԳԵՑԱՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXIV. ԱՐԻՅԱՏԻԿ ԱՌԱՋԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՍԱՑԻԱՆ առան-1,4-դիբրոմ-2-ալկենների շեՑ

Ն. Գ. ՆՈՆԵՋՅԱՆ Ե Վ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ալիֆատիկ առաջնային ամինների պոլիկոնդենսացիան առան-1,4-դիբրոմ-2-ալկենների հետ 10% ջրային հիմքի առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ալկիլ խմբի մեծացմանը գուգրնթաց, աճում է լուծելի պոլիամինի ելքը: Պարզվել է, որ մասամբ կարված պոլիմերները ջրային հիմքի ազդեցությամբ ենթարկվում են շոֆմանյան ճեղքման՝ առաջացնելով լուծելի պոլիամիններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
 β,γ -UNSATURATED AMINESXXIV. THE POLYCONDENSATION OF ALIPHATIC PRIMARY
AMINES WITH *trans*-1,4-DIBROMO-2-ALKENES

N. G. NONEZIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The polycondensation of aliphatic primary amines with 1,4-dibromo-2-alkenes has been studied in a twofold amount of a 10% aqueous alkali solution. The yield of the soluble polyamine increased with the length of the alkyl groups. The partially crosslinked polymers were proved to undergo the Hoffmann elimination reaction forming soluble polyamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 65, стр. 83.
2. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
3. Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691 (1974).
4. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 9, 25 (1956).

УДК 542.91+547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXII. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ α,ω -ДИТРЕТИЧНЫХ ДИАМИНОВ С 1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Р. Л. АВОЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и Н. М. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

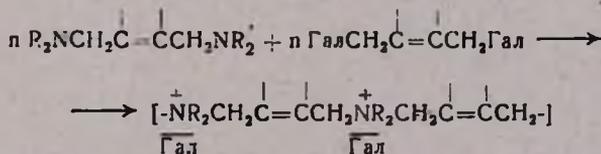
Поступило 8 VIII 1973

Изучена поликонденсация *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов и 1,4-дихлор-2-бутана с α,ω -дитретичными диаминами в различных растворителях. Показано, что во всех случаях с хорошими выходами получают водорастворимые полиаммониевые соли. Средние молекулярные веса полимеров значительно меняются в зависимости от строения исходных соединений и условий поликонденсации. Взаимодействием *бис*-1,4-диалкиламино-2-алкенов с 1-триалкиламмоний-4-бром-2-алкенами синтезированы модельные тетрааммониевые соли.

Табл. 9, библиографические ссылки 3.

Недавно нами было показано, что водорастворимые полимеры с аммонийным азотом и β,γ -кратной связью в главной полимерной цепи легко получают межмолекулярной поликонденсацией 1-диалкиламино-4-бром-2-алкенов [1].

С целью разработки более общего и в экспериментальном отношении более простого способа получения алифатических полиаммониевых солей разнообразного строения нами изучена поликонденсация *бис*-1,4-диалкиламино-2-алкенов с 1,4-дигалоген-2-алкенами и 1,4-дихлор-2-бутином в различных растворителях.



Результаты приведены в табл. 1—6.

Известно, что некоторые производные N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина и *бис*- β -диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты проявляют ярко выраженную биологическую активность (гексаметоний, дитилин). В связи с этим было интересно получить полимерные аналоги этих соединений. С этой целью нами осуществлена и поликонденсация *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с вышеуказанными аминосоединениями.

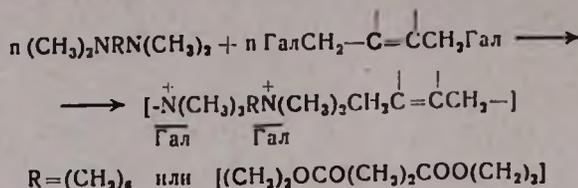


Таблица 1

Полламмониевые соли $[-\text{RNCH}_2\text{CR}' = \text{CR}''\text{CH}_2\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_{\text{Br}}$,
 полученные из 1,4-дибром-2-бутена. Температура опыта 20°

R ₂	R'	R''	Выход, %	Условия опыта		[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °С	Ионный галоген, %	
				время, часы	растворитель			найдено	вычислено
(CH ₂) ₆	H	H	82	72	CH ₃ OH	0,064	130—170	36,24	36,69
(CH ₂) ₆	H	CH ₃	96	72	CH ₃ OH	0,078	160—178	43,05	43,27
(CH ₂) ₆	H	CH ₃	97	96	CH ₃ OH	0,053	80—130	36,04	35,55
			100	24	DMFA	0,097	150—175	35,00	35,55
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	96	144	CH ₃ OH	0,051	210—235	35,99	35,51
			100	120	DMFA	0,097	220—245	35,58	35,51
(CH ₂) ₆	H	Cl	96	144	CH ₃ OH	0,097	180—205	34,24	34,00
			97	48	DMFA	0,14*	175—210	34,48	34,00
(CH ₂) ₆	Cl	Cl	100	168	DMFA	0,13*	>195 обуг.	37,09	37,64
(CH ₂) ₆	Cl	Cl	62	72	CH ₃ OH	0,056	170—205	32,10	32,68
			100	168	DMFA	0,07	>205 обуг.	32,58	32,68

* [η] определяется при 20° в воде.

Таблица 2

Полламмониевые соли $[-\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CR}' = \text{CR}''\text{CH}_2\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_{\text{Cl}}$,
 полученные из 1,4-дихлор-2-бутена. Температура опыта 20°, растворитель DMFA

R ₂	R'	R''	Выход, %	Продолжит. опыта, часы	[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °С	Ионный галоген, %	
							найдено	вычислено
(CH ₂) ₆	H	H	95	24	0,37*	200—250	26,64	26,57
(C ₂ H ₅) ₂	H	H	98	24	0,098	171—201	21,96	21,98
(CH ₂) ₆	H	H	96	24	0,15*	>261 обуг.	20,32	20,43
(CH ₂) ₆	H	CH ₃	98	72	0,23*	гигрос.	25,51	25,26
(CH ₂) ₆	H	CH ₃	80	96	0,064	160—195	19,31	19,66
(CH ₂) ₆	H	Cl	96	24	0,19*	130—180	23,73	23,54
			98	48	0,15*	100—160	23,61	23,54
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	70	10	0,62	180—215	20,30	19,86
(CH ₂) ₆	H	Cl	99	14	0,097	140—180	18,78	18,61
(CH ₂) ₆	Cl	Cl	97	24	0,044	132—152	21,37	21,13

* [η] определяется при 20° в воде. ** Растворитель—ацетонитрил.

Таблица 3

 Полиаммониевые соли $[-R_2\overset{+}{N}CH_2CH=CR'\overset{-}{C}H_2NR_2CH_2CH=C(CH_3)CH_2-]$,

 \overline{Br} \overline{Br}
 полученные из 1,4-дибром-3-метил-2-бутена

R ₂	R'	Выход, %	Условия опыта			[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
			время, часы	температура, °C	растворитель			найдено	вычислено
(CH ₃) ₂	CH ₃	100	96	20	ацетонит.	0,08	130—160	41,55	41,90
(CH ₃) ₂	CH ₃	79	сразу	экз.	без раст.	0,11	175—185	41,93	41,90
(CH ₃) ₂	CH ₃	100	30	65	CH ₃ OH	0,11	130—170	41,31	41,90
		94	96	20	ацетонит.	0,11	160—185	41,44	41,90
(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	99	30	65	CH ₃ OH	0,045	158—168	36,74	36,36
(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	100	216	20	DMFA H ₂ O	0,08	гигроск.	36,68	36,36
(CH ₃) ₃	CH ₃	88	24	20	DMFA	0,06	165—180	38,12	34,48
(CH ₃) ₂	CH ₃	25	72	20	эфир	0,07	гигроск.	38,60	38,83
(CH ₃) ₂	CH ₃	88	216	20	DMFA	0,06	.	37,47	37,74
(CH ₃) ₃	CH ₃	33	24	20	эфир	0,08	.	37,47	37,74
(C ₂ H ₅) ₂	H	99	24	20	CH ₃ OH	0,043	100—150	35,58	35,58
		100	96	20	DMFA	0,05	132—152	35,51	35,55
(C ₂ H ₅) ₂	Cl	100	72	20	DMFA	0,068	190—210	34,27	34,78
(CH ₃) ₃	Cl	79	144	20	DMFA	0,071	210—240	32,82	33,02

Таблица 4

 Полиаммониевые соли $[-R_2\overset{-}{N}CH_2CR'=\overset{+}{C}R''CH_2NR_2CH_2CH=CCl-CH_2-]$,

 \overline{Br} \overline{Br}
 полученные из 1,4-дибром-3-хлор-2-бутена.
 Температура опыта 20°, растворитель DMFA

R	R'	R''	Выход, %	Продолжит. опыта, часы	[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найдено	вычислено
(CH ₃) ₂	H	Cl	95	120	0,085	110—150	37,76	37,64
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	100	120	0,069	180—220	33,21	33,28
(CH ₃) ₃	H	Cl	100	192	0,05	60—80	31,36	31,68
(CH ₃) ₂	Cl	Cl	100	120	0,2*	200—230	35,33	34,82
(CH ₃) ₃	Cl	Cl	98,97	216	0,06	75—110	29,24	29,65
(CH ₃) ₃	H	CH ₃	100	120	0,16	180—210	33,09	33,02

* [η] определяется при 20° в воде.

Таблица 5

Полиаммониевые соли $[-R_2\overset{+}{N}CH_2CR' = CR''CH_2\overset{+}{NR}_2CH_2CCl = CCl - CH_2-]$,
 \overline{Br} \overline{Br}
 полученные из 1,4-дибром-3,4-дихлор-2-бутена. Температура опыта 20°

R	R'	R''	Выход, %	Условия опыта		[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
				время, часы	раствори- тель			найдено	вычислено
(CH ₃) ₃	Cl	Cl	89	216	ацетонитрил	0,092	145—170	32,22	32,38
(CH ₃) ₃	Cl	Cl	99	168	ДМФА	0,045	174—187	28,24	27,87
(CH ₃) ₃	H	H	98	24	ДМФА	0,61	194—258	37,97	37,64
(CH ₃) ₃	H	H	89	24	ДМФА	0,05	188—265	31,70	31,68
(CH ₃) ₃	H	Cl	94	336	ДМФА	0,14	140—183	35,20	34,82
(CH ₃) ₃	H	Cl	83	360	ДМФА	0,095	130—142	29,48	29,65
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	97	240	ацетонитрил	0,09	100—160	31,21	31,37
(CH ₃) ₂	H	CH ₃	98	24	ДМФА	0,11	140—168	36,84	36,44
(CH ₃) ₃	H	CH ₃	99	144	ДМФА	0,07	124—180	31,04	30,82
(C ₂ H ₅) ₂	H	CH ₃	91	192	ацетонитрил	0,08	70—150	32,80	32,32

Таблица 6

Полиаммониевые соли $[-R_2\overset{+}{N}CH_2CR' = CR''CH_2\overset{+}{NR}_2CH_2C \equiv CCH_2-]$,
 \overline{Cl} \overline{Cl}

полученные из 1,4-дихлор-2-бутена. Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R ₂	R'	R''	Выход, %	Продол- жит. опыта, часы	[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найдено	вычислено
(CH ₃) ₃	H	CH ₃	100	168	0,065	200 обуг.	20,02	19,7
(CH ₃) ₃	H	Cl	100	216	0,15*	170—200	18,42	18,70
(CH ₃) ₂	H	Cl	100	168	0,19*	160—210	23,54	23,70
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	95	168	0,082	130—170	20,35	19,97
(CH ₃) ₂	Cl	Cl	100	72	0,093	180—200	21,17	21,25

* [η] определяется при 20° в воде.

Результаты приведены в табл. 7,8.

Как и следовало ожидать, с увеличением полярности растворителя средние молекулярные веса полимеров значительно увеличиваются. Обратная картина наблюдается при замене в молекулах диаминов метильных групп на этильные и пентаметиленовую. О средних молекулярных весах судили по величине характеристической вязкости полимеров [1]. В случае же поликонденсатов, полученных из бис-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты и 1,4-дихлор-2-бутена ([η]=0,52 или 1,4-дибром-2-метил-2-бутена [η]=0,24), а также из N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена ([η]=0,26), моле-

кулярные веса были определены непосредственно методом рассеивания света в водных растворах при неполяризованном монохроматическом свете $h_0 = 5460 \text{ \AA}$. Определенная постоянная (Н) для данной системы полимер—растворитель оказалась равной $1,66 \cdot 10^{-7}$. Для вышеприведенных полимеров значения M_n составили $2,0 \cdot 10^5$; $0,4 \cdot 10^5$ и $0,5 \cdot 10^5$, соответственно. Для дополнительного уточнения средних молекулярных весов полимеров нами были синтезированы модельные тетрааммониевые соли с молекулярными весами 800—1000. Синтез этих солей осуществили взаимодействием 1,4-диалкиламино-2-алкенов с аммониевыми солями, содержащими 4-бром-2-алкенильную группу.

Таблица 7

Полламмониевые соли $[-(\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}\text{RN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{CH}_2-]_n$,
 $\text{Br} \quad \text{Br}$
 полученные из N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина.
 Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R	R'	R''	Выход, %	Продол- жит. опыта, часы	$[\eta]$ при 20° в воде	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найдено	вычислено
(CH ₂) ₆	H	CH ₃	97	120	0,26	210—240	39,59	40,00
(CH ₂) ₆	H	H	99	48	0,30	210—245	41,45	41,45
(CH ₂) ₆	H	Cl	100	120	0,10	180—210	38,08	38,04
(CH ₂) ₆	Cl	Cl	95	24	0,17	220—245	35,15	35,38
(CH ₂) ₆	H	H	98	24	0,18	180—220	24,03	23,90

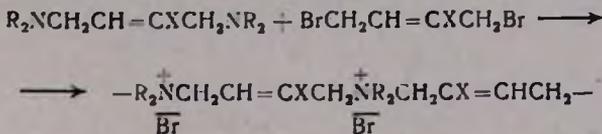
Таблица 8

Полламмониевые соли
 $[-(\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{CH}_2-]_n$,
 $\text{Br} \quad \text{Br}$
 полученные из бис-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты.
 Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R'	R''	Выход, %	Продол- жит. опыта, часы	$[\eta]$ при 20° в воде	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
						найдено	вычислено
H	CH ₃	100	168	0,24*	110—135	32,78	32,99
H	H	98	48	0,14	70—110	33,24	33,77
H	Cl	97,5	96	0,23*	гигроскоп.	29,71	30,53
Cl	Cl	97,14	24	0,21	121—179	29,81	29,45
H	H	100	24	0,53*	обугл.	18,63	18,16
**	—	94,20	168	0,17	175—205	19,06	18,56

* При нагревании метанольных растворов полимеров при 65° в течение 20 часов характеристические вязкости снижаются до 0,092—0,1.

** Полимер, полученный из 1,4-дихлор-2-бутина.



Полученные полиаммониевые соли представляют собой белые или светло-коричневые порошки, хорошо растворимые в воде и низших спиртах и не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе.

Экспериментальная часть

Поликонденсация α,ω -дитретичных диаминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. К 0,1 моля диамина в 30—50 мл соответствующего растворителя при охлаждении прикапывался 0,1 моль дигалогенида. Конец реакции определялся титрованием взятого диамина. В случаях, когда полимер выпадал в осадок, он отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. В случае полимеров, не выпадающих в осадок, растворитель отгонялся, остаток промывался эфиром и сушился.

Получение тетрааммониевых солей. Раствор 0,01 моля диамина и 0,02 моля бромистого 1-триалкиламмоний-4-бром-2-алкена в 100 мл метанола оставлялся при комнатной температуре до полного реагирования. О конце реакций судили по титрации диамина. Отгонкой метанола и промыванием абс. эфиром получались тетрааммониевые соли.

Результаты приведены в табл. 9.

β, γ - Δ ԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXII. α,ω -ԵՐՐՈՐԿԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ 1,4-ԴԻԶԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ, Է. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ե. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրանս-1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների պոլիկոնդենսացիան α,ω -երրորդային դիամինների հետ: Ցույց է տրվել, որ բոլոր դեպքերում լավ ելքերով ստացվում են ջրալուծ պոլիամոնիումային աղեր: Ցույց է տրվել, որ պոլիմերների միջին մոլեկուլյար կշիռները խիստ կախված են ինչպես ելանյութերի կառուցվածքից, այնպես էլ պոլիկոնդենսման պայմաններից: Բիս-1,4-դիալկիլամին-2-ալկենների փոխներդրոթությունից ստացվիլ են մոդիլային տետրամոնիումային աղեր:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
 β,γ -UNSATURATED AMINESXXII. THE POLYCONDENSATION OF α,ω -TERTIARY DIAMINES
WITH 1,4-DIHALO-2-ALKENESG. T. MARTIROSSIAN, H. L. AVOYAN, E. M. ARAKELIAN
and N. M. DAVTIAN

The polycondensation of 1,4-dihalo-2-alkenes with α,ω -tertiary diamines has been studied. It has been shown that in all cases water-soluble polyammonium salts are obtained.

The average molecular weights are shown to change greatly depending upon the structure of the starting materials and reaction conditions. Model tetraammonium salts are obtained from the reaction of *bis*-1,4-dialkylamino-2-alkenes and 1-trialkylammonium-4-bromo-2-alkenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартirosян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Е. Крбежян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 254 (1974)
2. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Т. Багдасарян, ДАН СССР, т. 133, № 6, 1960, стр. 1334.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.435+547.466

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

VII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-АЦЕТИЛСАРКОЛИЗИНА

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и А. Д. АРУТЮНЯН

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

Поступило 31 VII 1973

С целью изучения противоопухолевых свойств методом смешанных ангидридов (метилхлоркарбонат) синтезированы: амиды N-ацетилсарколизина, содержащие остатки стрептоцида, уросульфана, сульфадимезина, тубазида, новокаина; дипептиды N-ацетилсарколизина с эфирами N-алкиламиноокислот и аминокислот [1]; диалкиламиноалкиловые эфиры N-ацетилсарколизина.

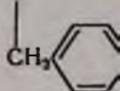
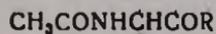
Строение полученных веществ подтверждено данными ИК спектров (ν CO 1730—1740 см^{-1}). Чистота их установлена ТСХ.

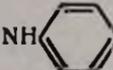
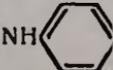
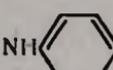
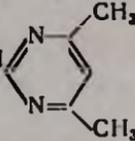
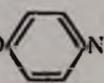
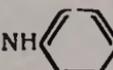
Экспериментальная часть

Получение амидов, пептидов и эфиров N-ацетилсарколизина. К 5—7% раствору смеси N-ацетилсарколизина и триэтиламина (1:1, в опытах с новокаином и гидрогалогенидами эфиров N-алкиламиноокислот и 1:2 в опытах с аминокислотами в диметилформамиде при перемешивании и охлаждении (0—2°) в течение 10 мин. прибавлялись эквимольные количества растворов метилхлоркарбоната и через 30 мин. второго компонента в диметилформамиде (конечная концентрация 5—7%). Смесь оставлялась 2 часа при указанной температуре и до утра при комнатной. Осадок фильтровался, большая часть растворителя удалялась из фильтра в вакууме. К остатку добавлялась вода, осадок фильтровался, промывался 10% раствором соды, водой и сушился в вакууме над P_2O_5 . Выходы, элементные анализы и физико-химические константы приведены в таблице.

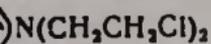
ЛИТЕРАТУРА

1. M. Frankel, G. Zullchovsky, I. Knoble; J. Chem. Soc., 1964, 3931.



R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f [*]	C
				5
1	2	3	4	5
NH  SO ₂ NH ₂	52	113—114	0,73	—
NH  SO ₂ NHCONH ₂	40	132—134	0,24****	—
NH  SO ₂ NH 	50	117—119	0,44****	—
NHNHCO 	54	170—172	0,74	—
NH  COOCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	70	105—107	0,41****	—

Таблица



А н а л и з, %								
най д е н о				в ы ч и с л е н о				
Н	Н	С	Сl	С	Н	Н	С	Сl
6	7	8	9	10	11	12	13	14
—	—	6,50	14,50	—	—	—	6,38	14,17
—	—	5,47	13,30	—	—	—	5,88	13,05
—	13,30	4,80	11,50	—	—	13,83	5,23	11,60
—	—	—	14,90	—	—	—	—	15,02
—	9,48	—	11,90	—	—	9,91	—	12,50

1	2	3	4	5
$N(CH_3)CH_2COOC_2H_5$	70	85—86	0,52****	53,10
$N(C_2H_5)CH_2COOC_2H_5$	75	103—105	0,54**	—
$NHOCH(C_2H_5)COOCH_3$	70	102—103	0,38****	49,79
$NHOCH_2COOC_2H_5$	60	68—69***	—	50,69
$OCH_2CH_2N(CH_3)_2$	75	165—167	0,61	—
$OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	55	132—134	0,33****	56,72
OCH_2CH_2N 	55	68—70	0,52	—
$OCH_2CH_2CH_2N$ 	63	91—92	0,45****	—

* Al_2O_3 , *n*-пропанол—вода, 7:3.

** Силикагель—гипс, *n*-пропанол—вода, 7:3.

*** При хранении вещество разлагается.

**** Al_2O_3 , абс. бензол—абс. этанол, 15:1.

Продолжение таблицы

6	7	8	9	10	11	12	13	14
6,20	10,30	—	—	53,80	6,50	9,41	—	—
—	8,30	—	13,60	—	—	8,24	—	13,97
6,00	9,77	—	—	49,34	6,29	9,09	—	—
6,50	8,66	—	—	51,01	5,81	9,40	—	—
—	10,24	—	—	—	—	10,05	—	—
7,02	9,21	—	—	56,50	7,40	9,42	—	—
—	9,27	—	—	—	—	9,46	—	—
—	9,50	—	—	—	—	8,95	—	—

ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАГИДРОПИРИДАЗИНО-
(1,2-а)ПИРИДАЗИНА

Л. Г. РАШИДЯН, Г. Б. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 22 II 1974

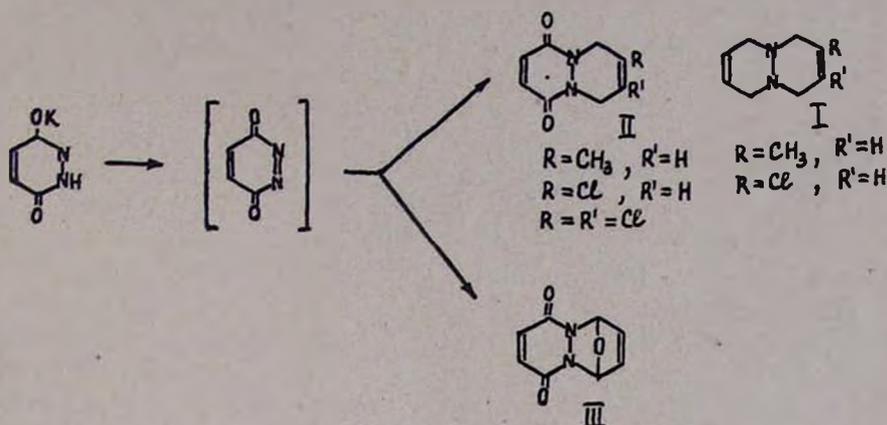
Исследована реакция диенового синтеза диазохинона [1] 2,3-дихлорбутадиеном-1,3, хлоропреном, изопреном и фураном в соединения II. В зависимости от активности диена меняется продолжительность реакции: 24 часа для 2,3-дихлорбутадиена-1,3, 5 час.—хлоропрена, 3 часа—изопрена и 10 мин.—фурана. Получение диазохинона проводилось в реакционной среде окислением монокалийевой соли 3,6-пиридазиндиола трет. бутилгипохлоритом при -77° .

В качестве окислителя применялся также тетраацетат свинца [2]. Реакция проводилась при 0° в хлористом метиле в присутствии соответствующего диена, однако аддукты получались с меньшими выходами. Диеновая конденсация с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 при применении тетраацетата свинца не происходит.

В литературе имеются данные [1] о взаимодействии фурана с диазохиноном; авторам не удалось выделить аддукт, однако нами этот продукт III выделен с 9,6% выходом.

Структура полученных аддуктов II, III подтверждена ИК, УФ, масс- и ПМР спектрами. Полученные аддукты II восстановлены алюмогидридом лития в соответствующие основания I.

Согласно принципу *цис*-присоединения аддукты II должны иметь *цис*-конфигурацию. Так как восстановление алюмогидридом лития не сопровождается изменением конфигурации [3], основания I также имеют *цис*-конфигурацию. Но поскольку угловатые атомы азота стерически неустойчивы и легко инвертируются, *цис*- и *транс*-формы пиридазино-(1,2-а)пиридазина оказываются взаимопревращаемыми и являются конформерами. В ИК спектрах оснований I обнаружены полосы поглощения Больмана [4], обусловленные свободной электронной парой угловатого атома азота, находящейся в *транс*-положении по меньшей мере к двум *транс*-аксиальным водородам при соседних углеродных атомах. Данные ИК спектра позволяют предполагать, что в смеси оснований преобладает *транс*-конформер.



Экспериментальная часть

1,4-Диоксо-7,8-замещенные-1,4,6,9-тетрагидропиридазино (1,2-а)пиридазины (II, III). а) К 250 мл сухого ацетона, охлажденного до -77° , при интенсивном перемешивании последовательно добавлялось 12,08 м.л (0,1 моля) трет. бутилгипохлорита и 15 г (0,1 моля) монокальевой соли 3,6-пиридазиндиола [1]. Через 3,5 часа изумрудно-зеленый раствор 3,6-пиридазиндиола отфильтровывался при -77° от нерастворившихся солей. К фильтрату при перемешивании добавлялось 0,1 моля диена. Смесь перемешивалась до посветления зеленой окраски в случае фурана—10 мин. при -77° ; изопрена—3 часа при -45 — 50° ; хлоропрена—5 час. при -45 — 50° ; дихлорбутадиена—24 часа при -40° . Раствор отфильтровывался. Из фильтрата при комнатной температуре выделялся в незначительном количестве 1,4,6,9-тетракетопиридазино(1,2-а)пиридазин [1]. Аддукты диеновой конденсации перекристаллизовывались из ацетона (в случае фурана из спирта). В процессе перекристаллизации аддукты отделялись от примеси 2,2'-бис-6-гидрокси-3(Н)пиридазона (I), последний не растворим в перечисленных растворителях. Чистота полученных аддуктов II, III устанавливалась ТСХ, а также ГЖХ. В качестве набивки использовался хроматон Н, промытый кислотой, содержащий 15% лукопрена Г 1000. Длина колонки 1 м, температура 200° , скорость Не 65 мл/мин. Молекулярные веса аддуктов подтверждены масс-спектрометрически. Выходы и константы аддуктов приведены в таблице.

б) К перемешиваемой при 0° смеси 1,12 г (0,01 моля) 3,6-пиридазиндиола, 50 мл сухого хлористого метилена, 0,01 моля диена (изопрен, хлоропрен) добавлялось 4,43 г (0,01 моля) тетраацетата свинца. Смесь перемешивалась при 0° до посветления окраски (около 8 час.) Осадок отфильтровывался и промывался хлористым метиленом. Фильтрат последовательно промывался 25 мл воды, 2% NaOH, 5% HNO_3 и снова водой. После отгонки хлористого метилена от высушенного над сернокислым натрием раствора остаток перекристаллизовывался из ацетона. Получе-

Таблица

Производные 1,4-диоксо-1,4,6,9-тетрагидропиридазино(1,2а)пиридазина (II, III)

Днев	Выход, %	Т. пл., °С	K _f	А н а л и з, %								ИК, см ⁻¹ (СО) (ва зе- линово е масло)	УФ, н.м (этанол)	ЯМР, м. д. (СDCl ₃ + TMS)
				С		Н		N		Cl				
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
Изопрен	52,5	112—113	0,29** 0,44**	60,40	60,67	5,92	5,61	15,58	15,73	—	—	1645 с., 1695 сл., 1710 сл.	267 min, 335 max	7,03 (2H, S, протоны при C-2, C-3); 5,83 (H, M, протон при C-8); 4,5 (2H, протоны при C-6, C-9), 2 (3H, S, протоны CH ₃)
Хлоропрен	24,4	155—156	0,36** 0,65**	47,91	48,28	3,70	3,51	15,78	16,11	21,27	21,21	1650 с., 1695 сл., 1710 сл.	265 min, 335 max	7,0 (2H, S, протоны при C-2, C-3); 6,2 (H, M, протон при C-8), 4,63 (2H, протоны при C-6; C-9);
2,3-Дихлор- бутадиен	12,3	153—154	0,5*	41,52	41,20	2,36	2,57	12,25	12,01	30,47	30,47	1650 с., 1695 сл., 1710 сл.	263 min, 320 max	7 (2H, S, протоны при C-2, C-3) 4,6 (2H, S, протоны при C-6, C-9 ((CH ₃) ₂ SO + TMS)
Фуран	9,6	139	0,69***	54,20	53,93	3,74	3,37	16,21	15,73	—	—	1630 с., 1690 с., 1050 ср (C—O—C)	262 min, 320 max	7,03 (4H, S, протоны при C-2, C-3, C-7, C-8) 6,36 (2H, S, протоны при C-6, C-9)

ТСХ: (Al₂O₃, II ст. активности), проявление—парами йода. Система: ацетон—гептан (1:1)*, ацетон—гептан—хлористый метилен (1:1:1)**; силикагель—гипс, дихлорэтан—метанол (2,8:1)***.

ны: II ($R=CH_3$, $R'=H$) 0,9 г (50,6%); II ($R=Cl$, $R'=H$) 0,3 г (15,1%). Физико-химические константы II совпадают с данными таблицы. Смешанные пробы не дают депрессии.

7-Метил(хлор)-1,4,6,9-тетрагидропиридазино(1,2-а)пиридазины (I), К перемешиваемому раствору 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 70 мл сухого эфира прибавлялся раствор 0,025 моля II в 150 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 24 часа, затем охлаждалась и при перемешивании разлагалась водой. Раствор сливался с осадка, последний тщательно промывался эфиром, присоединявшимся к основному раствору. После частичной отгонки растворителя от высушенного над серпокислым натрием раствора и прибавления сухого эфира основание I ($R=CH_3$, $R'=H$) осаждалось в виде дигидрохлорида и дийодметилата. Получено 2,37 г (42,65%) дигидрохлорида I ($R=CH_3$, $R'=H$), плавящегося при 81° . Найдено %: С 48,21; Н 6,83; N 13,00; Cl 31,36. $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Вычислено %: С 48,70; Н 7,18; N 12,55; Cl 31,83. Дийодметилат I ($R=CH_3$, $R'=H$) гигроскопичен. Найдено %: J⁻ 58,02. $C_9H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J$. Вычислено %: J⁻ 58,52. Основание I ($R=Cl$, $R'=H$) после полной отгонки растворителя перегонялось в вакууме при $112-115^\circ/2$ мм. Получено 0,93 г (24,3%) светло-желтой, быстро темнеющей на воздухе жидкости: d_4^{20} 1,1264, n_D^{20} 1,5202; M_{RD} найдено 46,07, вычислено 46,55. ТСХ (Al_2O_3) R_f 0,82 (хлороформ—эфир—спирт, 5:5:1). Найдено %: С 56,37; Н 6,52; N 16,59; Cl 21,23. $C_8H_{11}ClN_2$. Вычислено %: С 56,30; Н 6,45; N 16,42; Cl 20,82. Дигидрохлорид, т. пл. $125-127^\circ$. Найдено %: Cl 43,40. $C_8H_{11}ClN_2 \cdot 2HCl$. Вычислено %: Cl 43,73. Дийодметилат, т. пл. $151-152^\circ$. Найдено %: J⁻ 55,50; $C_8H_{11}ClN_2 \cdot 2CH_3J$. Вычислено %: J⁻ 55,88. ИК спектр оснований I, cm^{-1} : $R=CH_3$, $R'=H$ 2735, 2805; $R=Cl$, $R'=H$ 2765, 2805.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. J. Kealy, J. Am. Chem. Soc., 84, 966 (1962).
2. A. Clement, J. Org. Chem. 25, 1724 (1960).
3. L. N. Owen, G. A. Haggis, J. Chem. Soc., 1953, 389.
4. F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 641 (1957); Chem. Ber., 91, 2157 (1957).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Ранее красители тиазинового ряда были успешно применены для экстракционно-фотометрического определения ряда элементов. Учитывая то обстоятельство, что эти красители обладают так же окислительно-восстановительными свойствами, представлялось интересным выяснить возможность их применения как реагентов для вольтамперного титрования. С этой целью было изучено взаимодействие тиазиновых красителей: тетраметил-(МГ), триметил-(АЗ-II), диметилтиозинов (АЗ-I) и толуидинового голубого (ТГ) с Мп (VII). Установленные оптимальные условия определения приведены в таблице. Исследование проводили амперометрическим и биперометрическим методами на платиновом и графитовом электродах.

Таблица

Условия определения	Р е а г е н т			
	МГ	АЗ II	АЗ I	ТГ
Оптимальная кислотность	0,2—5 н	0,5—8 н	0,5—8 н	0,5—8 н
Оптимальные пределы концентрации	$5,8 \cdot 10^{-4}$ — $-5,8 \cdot 10^{-6}$ М	$1,05 \cdot 10^{-3}$ — $-7,6 \cdot 10^{-6}$ М	$5 \cdot 10^{-3}$ — $-7,6 \cdot 10^{-6}$ М	$1,22 \cdot 10^{-3}$ — $-7,6 \cdot 10^{-6}$ М

Разработанная методика успешно применена для определения марганца в стандартных образцах стали. Вышеуказанные реагенты в отличие от других органических амперометрических реагентов ценны тем, что они растворимы в воде, и главное, их растворы очень устойчивы во времени. Работы продолжаются для выяснения возможности определения других элементов, обладающих окислительными или же восстановительными свойствами.

Е. Н. ОВСЕПЯН,
Л. А. МЕХАКЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 9 VII 1971

ԸՅգիաճուր և Ֆիզիկական Բիմիա

Գեորգյան Մ. Գ., Ալեքսանյան Ն. Մ., Զախոյան Լ. Վ. — Մի շարք ամինոսպիրտների
և դիֆեֆերինի ազդեցությունը պոլիվինիլպիրտի ջերմաօքսիդացման վրա
Վինոյան Յ. Ա., Մուշեղյան Ա. Վ., Զուխաջյան Է. Հ. — Ացետիլենային կապի ին-
տենսիվությունը մի շարք երրորդային ամիններում և նրանց շորթորդային
ամոնիումային աղերում 917
933

Անօրգանական և անալիտիկ Բիմիա

Բարայան Հ. Գ., Մկրտչյան Ռ. Տ., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա. — Ռուբրիգիումի, ցե-
զիումի, լանտանի և պարզոդիմի բարձր ֆտորիդներ պարունակող սխառմ-
աների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունը VII. $Rb_3PrF_6 - Cs_3AlF_6$
համակարգի հալույթների դիադրամը 926
Մարգարյան Ա. Ա., Նիկոլիսյան Գ. Գ., Հարությունյան Զ. Ա. — Ֆտորֆոսֆատային
ապակիների կառուցիչ հետազոտումը $P_2O_5 - LaF_3 - RF_3$ սխառմայում
Իկ սպիկտրոսկոպիայի մեթոդով 929
Թառայան Վ. Մ., Գայրալյան Ա. Գ. — Ռենդոմի էքստրակցիոն-արտոբրցիոնմա-
րիկ որոշումը հիմնային ներկանյութակրիտային ղեղնիով 934

Օրգանական Բիմիա

Ասկանյան Մ. Գ., Զորանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհաղեցած միացություն-
ների սեպիցիաներ, XX. Երկրորդային ամինների ներկայությամբ վինիլ-
պրոպարդիլ հալոգենիդների զեհալոգենացումը 939
Կուռոյան Ա. Հ., Փանոսյան Ա. Գ., Կուռոյան Ն. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — Օ, Տ, Ն
պարունակող վեցնդամանի հետերոցիկլիկ ալգեհիդների սինթեզ 945
Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Ռուսիարյան Յու. Ա., Իսանյան Մ. Տ. —
ա-Օքսիդների սեպիցիաների ուսումնասիրում 950
Ավետիսյան Ա. Ա., Ճաննապուլյան Ա. Ն., Սիմոնյան Գ. Վ., Դանդոյան Մ. Տ. —
Հետադրությունների չհաղեցած լակտոնների բնագավառում, XXVIII.
2-Ռենդոլի-2-րուտեն-4-օլիդների փոխազդեցությունը հիդրադինիդրատի և
ֆենիլհիդրադինի հետ 954
Թահմազյան Կ. Մ., Մկրտչյան Ռ. Ա., Բաբայան Ա. Թ. — Հետադրությունների
ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում, CVII. Դի-
ալիլի(պրոպարդիլ)-ա-ֆուրիլմեթիլ ամոնիումային աղերի ներմուծելու-
լային ցիկլացման կինետիկան 937

Հարոյան Հ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., Խուրշուդյան Ս. Հ., Միրզոյան Ռ. Գ. — Գի-
բիմիդինի ածանցյալներ, XXXVI. 2-(պ-Ալիօքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսիպի-
բիմիդինների սինթեզ, Իկ և մասս-սպեկտրներ 963

Գրիգորյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., **Հարոյան Հ. Ա.** — Գիբիմիդինի ածան-
ցյալներ, XL. 5-Ալիօքսիբենզիլ-6-էթօքսիմեթիլպիրիմիդիններ 969

Մկրտչյան Ա. Տ., Ժամկոչյան Գ. Ա., Պողոսյան Գ. Մ. — Ստրիլի ածանցյալներ,
XXXVIII. Մի քանի 4-ամինոմեթիլալիլոլիներ և նրանց ազերի պոլիմե-
րացումը 974

Շիրոյան Յ. Ռ., Ավետյան Վ. Թ., **Թաղևոսյան Գ. Տ.** — Ինդոլի ածանցյալները,
3-Մեթիլ-15, 16, 17, 18, 19, 20-հեքսազենիդրոհիմբան 978

Նոնեզյան Ն. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Զ, Գ-Չհաղեցած ամինների սինթեզ և
փոխարկումներ, XXIV. Ալիֆատիկ առաջնային ամինների պոլիկոնդեն-
ացիան Թրանս-1,4-գլիբրոմ-2-ալկենների հետ 983

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Ավետյան Հ. Լ., Առաքելյան Է. Մ., Դավրյան Ն. Մ. —
Զ, Գ-Չհաղեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ, XXII. ա-Սերթո-
դային դիամինների պոլիկոնդենումը 1,4-գլիհալոգեն-2-ալկենների հետ
989

Կարճ հաղորդումներ

Աղաթանյան Յ. Ե., Հարությունյան Ա. Գ. — Ամինոթթուների և պեպտիդների. VII. N-Ացետիլուարիլպիրիդինի միջանի ածանցյալների սինթեզ 997

Ռաշիդյան Լ. Գ., Հովհաննիսյան Գ. Բ., **Բաղդասյան Գ. Տ.** — Տեսարանիչրոպի-րիդազինո(1,2-ա)պիրիդազինի ածանցյալներ 1000

Նամակներ խմբագրությանը

Հովսեփյան Ե. Ն., Մխիթարյան Լ. Ա. — Նամակ խմբագրությանը 1004

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Чахоян Л. В. — Влияние некоторых аминоспиртов и глицерина на термоокисление поливинилового спирта 917

Киноян Ф. С., Мушегян А. В., Чухаджян Э. О. — Интенсивность ацетиленовой связи в некоторых третичных аминах и их четвертичных аммониевых солей 923

Неорганическая и аналитическая химия

Бабаян Г. Г., Мкртчян Р. Т., Тер-Аракелян К. А. — Физико-химические исследования систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия, лантана и празеодима. VII. Диаграмма плавкости систем Rb_3PrF_6 — Cs_3AlF_6 926

Маргарян А. А., Николина Г. П., Арутюнян Д. С. — Исследование строения фторфосфатных стекол системы $P_2O_5-LaF_3-RF_2$ методом ИК спектроскопии 929

Тараян В. М., Гайбакян А. Г. — Экстракционно-абсорбциометрическое определение рения основным красителем—акридиновым желтым 934

Органическая химия

Восканян М. Г., Чобанян Ж. Л., Баданян Ш. О. — Реакция непредельных соединений. XX. Дегалоконденсация винилпропаргильных галогенидов в присутствии вторичных аминов 939

Куроян Р. А., Паноян А. Г., Куроян Н. А., Вартамян С. А. — Синтез шестичленных гетероциклических 4-альдегидов с гетероатомами O, S, N 945

Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Буниатян Ю. А., Дангян М. Т. — Изучение реакций α -окисей 950

Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Симонян Г. В., Дангян М. Т. — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXVIII. Взаимодействие 2-бензоил-2-бутен-4-олидов [с гидразингидратом и фенилгидразинном 954

Тагмазян К. Ц., Мкртчян Р. С., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CVII. Кинетика внутримолекулярной циклизации солей дикакилаллил(пропаргил)- α -фурилметиламмония 957

Ароян А. А., Калдрикян М. А., Хуршудян С. А., Мирзоян Р. Г. — Производные пириимидина. XXXVI. Синтез, ИК и масс-спектры 2-(п-алкоксибензил)-4,5-диоксипириимидинов 963

<i>Григорян Л. А., Калюриян М. А., Ароян А. А.</i> — Производные пиримидина. XL. 5-Алкоксибензил-6-этоксиметилпиримидины	969
<i>Мкртчян А. Т., Жамкочян Г. А., Погосян Г. М.</i> — Производные стирола. XXVIII. Полимеризация некоторых 4-аминометилстиролов и их солей	974
<i>Широян Ф. Р., Аветян В. Т., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. 3-Метил-15,16,17,18,19,20-гексадегидроиндоломбан	978
<i>Нонезян Н. Г., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β , γ -непредельных аминов. XXIV. Поликонденсация первичных алифатических аминов с транс-1,4-дибром-2-алкенами	983
<i>Мартиросян Г. Т., Авоян Р. Л., Аракелян Э. М., Давтян Н. М.</i> — Синтез и превращения β , γ -непредельных аминов. XXII. Поликонденсация α,ω -дитретичных диаминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами	989

Краткие сообщения

<i>Агаджанян Ц. Е., Арутюнян А. Д.</i> — Амфиокислоты и пептиды. VII. Синтез некоторых производных N-ацетилсарколизина	997
<i>Рашидян Л. Г., Оганясян Г. Б., Татевосян Г. Т.</i> — Производные тетрагидропиридазино(1,2-а)пиридазина	1000

Письма в редакцию

<i>Овсепян Е. Н., Мехакян Л. А.</i> — Письмо в редакцию	1004
---	------

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Gevorgian M. G., Beylerian N. M., Chakhoyan L. V.</i> — The Influence of Amines and Glycerol on the Thermooxidation Rate of Polyvinylalcohol	917
<i>Kinoyan F. S., Mousheghlan A. V., Ghukhajian E. O.</i> — The Intensity of Acetylenic Bond in Some Tertiary Amines and Their Quaternary Ammonium Salts	923

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayun H. G., Mkrtchian R. T., Ter-Arakellian K. A.</i> — Physico-Chemical Investigation of Systems Including Complex Florides of Rubidium, Cesium, Lanthanum and Praseodymium. VII. Melting Diagram of $Rb_2PrF_6-Cs_3AlF_6$	926
<i>Margarlan A. A., Nikollina G. P., Haroutyunian J. S.</i> — IR Spectroscopic Studies of the Structure of Fluorophosphate Glasses in the $P_2O_5-LaF_3-RF_2$ System	929
<i>Tarayan V. M., Galbaklan A. G.</i> — Extraction-Absorbational Determination of Rhenium with the Basic Dye Acridin-Yellow	934

Organic Chemistry

<i>Voskanyan M. G., Chobantian Zh. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XX. Dehalocondensation of Vinyl Propargylic Halides in the Presence of Secondary Amines	939
<i>Kouroyan R. H., Panosian A. G., Kouroyan N. H., Vartanian S. H.</i> — Synthesis of Six-Membered Heterocyclic Aldehydes Containing O, S and N	945

<i>Mesrobian E. G., Hambartsoumlan G. B., Bountatlan Yu. A., Danghlan M. T.</i> — Reaction of α -Oxides	950
<i>Avetislian A. A., Janjapantian A. N., Stmonian G. V., Danghlan M. T.</i> — Investigations of Unsaturated Lactones. XXVIII. The Interaction of 2-Benzoyl-2-buten-4-olides with Hydrazone Hydrate and Phenylhydrazine	954
<i>Tahmazian K. Ts., Mkrichian R. S., Babayan A. T.</i> — Investigation of Amines and Ammonium Compounds. CVII. The Intermolecular Cyclization Kinetics of Dialkylallyl(propargyl)- α -furylmethyl Ammonium Salts	957
Haroyan H. A. , <i>Kaldrikian M. A., Khurshudian S. A., Mirzoyan R. G.</i> — Pyrimidine Derivatives. XXXVI. Synthesis and IR and Mass-spectrometric Studies 2-(<i>p</i> -Alkoxybenzyl)-4,5-dihydroxypyrimidines	963
<i>Grigorian L. A., Kaldrikian M. A., Haroyan H. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. XL. The 5-Alkoxybenzyl-6-ethoxymethylpyrimidines	969
<i>Mkrichian A. T., Zhamkochian T. A., Poghosian G. M.</i> — Polymerisation of Some 1-Aminomethylstyrenes and Their Derivatives	974
<i>Shiroyan F. R., Avellan V. T., Tatevoslian G. T.</i> — Indole Derivatives. 3-Methyl-15,16,17,18,19,20-hexahydroindole	978
<i>Nonezian N. G., Martrossian G. T.</i> — Synthesis and Transformations of β,γ -Unsaturated Amines. XXIV. The Polycondensation of Aliphatic Primary Amines with <i>trans</i> -1,4-Dibromo-2-alkenes	983
<i>Martrossian G. T., Avoyan H. L., Arakellian E. M., Davtian N. M.</i> — Synthesis and Transformations of β,γ -Unsaturated Amines. XXII. The Polycondensation of α,ω -Tertiary Diamines with 1,4-Dihalo-2-alkenes	989

Short Communications

<i>Aghajanian Tz. E., Haroutynnian A. A.</i> — Aminoacids and Peptides. VII. Synthesis of Some Derivatives of N-Acetylsarcosylines	997
<i>Rashidian L. R., Hovhanislian T. B., Tatevoslian G. T.</i> — Tetrahydropyridazino (1,2- <i>a</i>)pyridazine Derivatives	1000

Letters to the Editor

<i>Hovseplian E. N., Mekhacian L. A.</i> — Letter of Editor	1004
---	------