

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Լ. Մարգարյան, Դ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մխրթանյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Լ. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян (зам. главного редактора),
Շ. Ա. Բաբայան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Ինձիկյան (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантashian, Э. А. Маркарян,
Դ. Դ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելոնյան, Յ. Ա. Մնացականյան, Յ. Մ. Տարյան,
Տ. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь), Դ. Ա. Շухаджյան

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բաբեկամուրյան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.211+536.711

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА РЕАКЦИЮ
 ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ
 АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Г. Г. ТОРЧЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 X 1974

Исследовано влияние концентрации реагентов на реакцию окисления метана в условиях адиабатического сжатия.

Показано, что с уменьшением содержания реагентов в исходной смеси максимальная концентрация метилового спирта падает, в то время как максимальная концентрация формальдегида заметно не меняется.

Установлено, что концентрация формальдегида с увеличением степени сжатия проходит через два максимума. Этот факт объяснен изменением механизма вырожденного разветвления.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Ранее сообщалось [1], что при окислении метана в условиях адиабатического сжатия наряду с формальдегидом образуется метиловый спирт, максимальный выход которого в несколько раз превышает выход формальдегида.

В настоящей работе подробно изучены закономерности процесса при различных концентрациях исходных веществ. Опыты проводились на установке конструкции Рябинина [2].

Оставляя постоянным соотношение метана и кислорода ($\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$), исходную смесь разбавляли инертным газом—аргоном. Концентрация аргона варьировалась от 20 до 80%. Составы смесей контролировались хроматографически. Методики эксперимента и хроматографического анализа продуктов подробно описаны в [1].

Зависимости изменения концентраций продуктов окисления, а также метана и кислорода в реагирующей смеси от максимальной степени сжатия (α) для трех смесей представлены на рис. 1—3.

С повышением концентрации аргона в исходной смеси реакция окисления начинается при более низких степенях сжатия. Однако при этом имеет место повышение температуры реакции. Например, при содержании аргона ~20% образование продуктов реакции наблюдается, начиная с $\alpha=137$, $T=980^\circ\text{K}$ (рис. 1), в то время как в случае неразбавленной

смеси—при $\alpha=237$, $T=946^\circ\text{K}$ [1]. Наблюдаемая зависимость, очевидно, является результатом уменьшения концентрации реагентов. Отметим, что при разбавлении смеси аргоном уменьшается теплоемкость смеси и поэтому нужные температуры достигаются при значительно более низких степенях сжатия.

В продуктах реакции во всех случаях вначале появляется формальдегид и только с повышением максимальной степени сжатия α (температуры) обнаруживаются метиловый спирт, окись углерода, водород, а также ряд углеводородов—продуктов окислительного крекинга.

Наряду с этим в опытах с разбавленными смесями наблюдается новое явление. С увеличением α концентрация формальдегида возрастает, проходит через максимум и затем падает до некоторого минимального значения. Дальнейшее увеличение α снова приводит к возрастанию концентрации формальдегида. С достижением второго максимального значения концентрация формальдегида снова падает. В этих условиях во всех разбавленных смесях концентрация метилового спирта непрерывно возрастает, достигает предельного значения и далее также уменьшается.

С повышением степени сжатия непрерывно возрастает также расход исходных веществ.

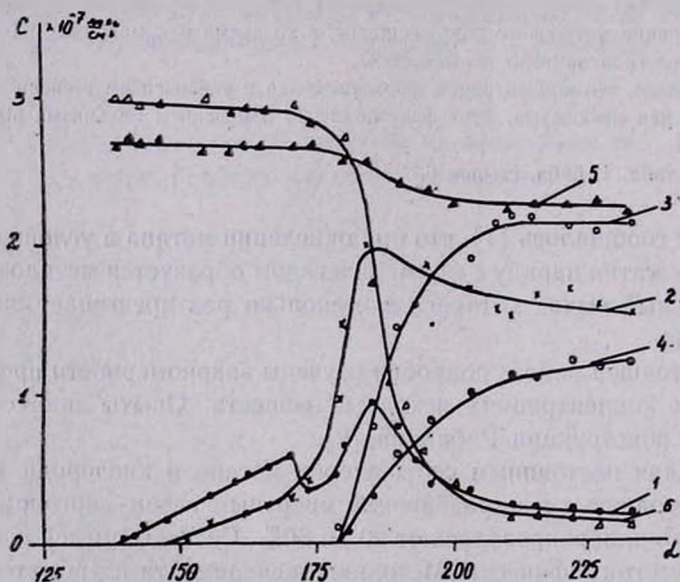


Рис. 1. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции окисления метана от максимальной степени сжатия (α) для смеси состава: $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{O}_2=19,88:72,108:8,012$. 1 — CH_2O , 2 — CH_3OH , 3 — $\text{CO} \cdot 10$, 4 — $\text{H}_2 \cdot 10$, 5 — $\text{CH}_4 \cdot 100$, 6 — $\text{O}_2 \cdot 10$.

Интересно отметить, что по мере разбавления реагирующей смеси минимум на кривой формальдегида сглаживается. Особенно четко это видно при 80% содержании аргона в исходной смеси (рис. 3). С увеличением разбавления максимальная концентрация спирта в продуктах

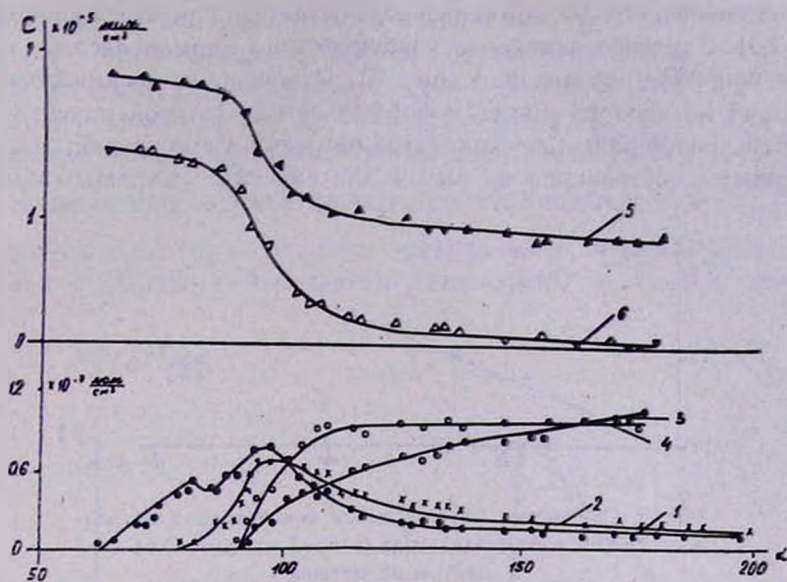


Рис. 2. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции окисления метана от максимальной степени сжатия (α) для смеси состава: $\text{Ar} : \text{CH}_4 : \text{O}_2 = 50,12 : 44,892 : 4,988$. 1 — CH_2O , 2 — CH_3OH , 3 — H_2 , 4 — CO , 5 — CH_4 , 6 — O_2 .

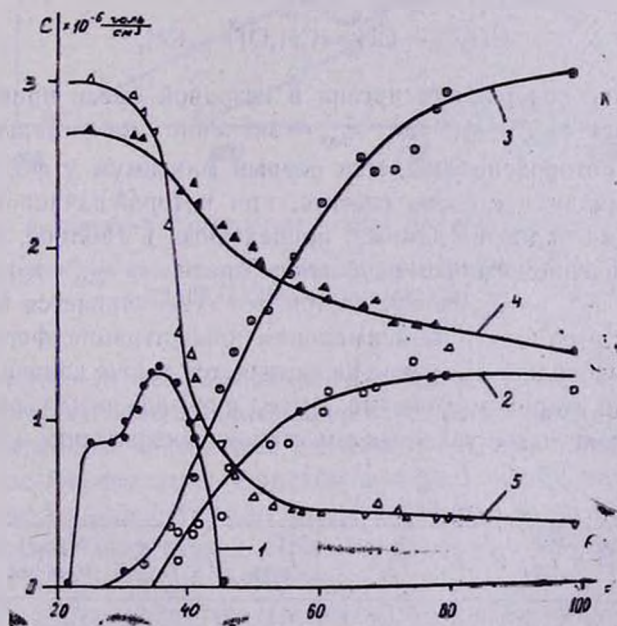


Рис. 3. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции окисления метана от максимальной степени сжатия (α) для смеси состава $\text{Ar} : \text{CH}_4 : \text{O}_2 = 80,03 : 17,98 : 1,99$. 1 — $\text{CH}_2\text{O} \cdot 10^{-2}$, 2 — $\text{CO} \cdot 0,247$, 3 — H_2 , 4 — $\text{CH}_4 \cdot 2,25$, 5 — $\text{O}_2 \cdot 0,25$.

реакции уменьшается, а формальдегида остается практически постоянной (рис. 1,2). Заметное изменение концентрации формальдегида наблюдается при 80% разбавлении (рис. 3). Отношение максимальных концентраций метилового спирта и формальдегида (второй максимум) изменяется пропорционально концентрации метана в исходной смеси. Эта зависимость, построенная на рис. 4 для смесей с различным содержа-

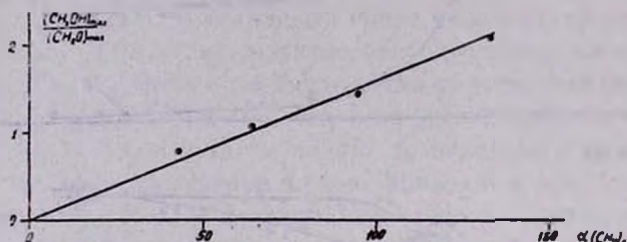
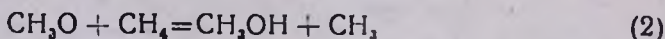


Рис. 4. Отношение максимальных концентраций метилового спирта и формальдегида (второй максимум) от концентрации метана.

нием аргона, свидетельствует об образовании метилового спирта и формальдегида по схеме (1) и (2)



Увеличение содержания аргона в исходной смеси приводит также к уменьшению $\alpha'_{\text{max}} - \alpha_0$, где α'_{max} — значение максимальной степени сжатия, при которой наблюдается первый максимум у формальдегида, а α_0 — максимальная степень сжатия, при которой начинается реакция окисления. Как видно из данных, приведенных в таблице, несмотря на то, что с увеличением степени разбавления разность $\alpha'_{\text{max}} - \alpha_0$ уменьшается, тем не менее $T'_{\text{max}} - T_0$ увеличивается, т. е. увеличивается температура, при которой достигается максимальная концентрация формальдегида. От степени разбавления заметно не изменяется также концентрация формальдегида на втором максимуме. Выход формальдегида, рассчитанный на метан, возрастает с увеличением степени разбавления (табл.)

Таблица

Ар, %	$\alpha'_{\text{max}} - \alpha_0$	T'_{max} К	T_0 К	$T'_{\text{max}} - T_0$	Конц. CH_2O на 1, моль/мл	Выход CH_2O на 1 макс, %
20	33	1018,5	980	39,5	$5,39 \cdot 10^{-8}$	0,20
30	28	1044,0	990	54,0	$5,28 \cdot 10^{-8}$	0,23
40	25	1032,0	1019	63,0	$5,43 \cdot 10^{-8}$	0,27
50	20	1131,0	1060	71,0	$5,54 \cdot 10^{-8}$	0,33

На рис. 5 приводятся данные, полученные при различных скоростях изменения температуры, свидетельствующие о том, что появление двух максимумов на кривой накопления формальдегида не является результатом влияния на процесс неизотермических условий. Действительно, изменение веса поршня от 54 (рис. 1) до 182 г (рис. 5) не привело к изменению вида кривой зависимости концентрации формальдегида от степени сжатия, в то время как, согласно расчету, степень неизотермичности $\left(\varphi = \frac{dT}{dt}\right)$ уменьшается в 1,8 раза. Остается предположить, что появление двух максимумов связано с изменением химического механизма процесса.

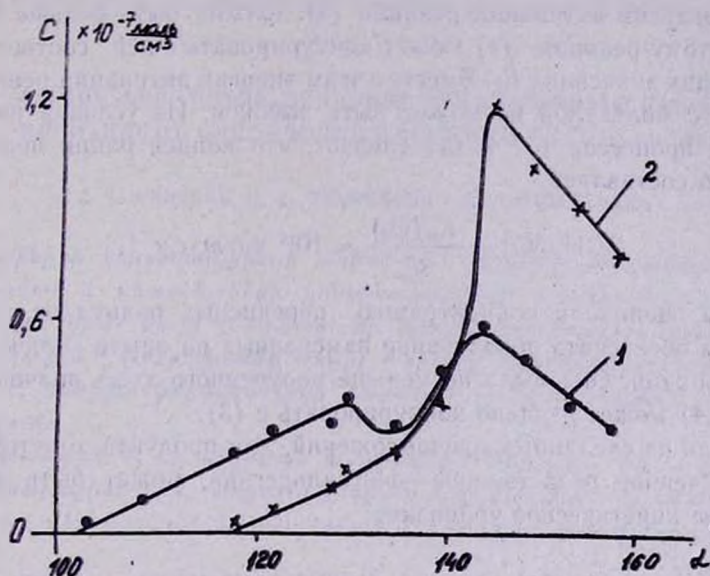
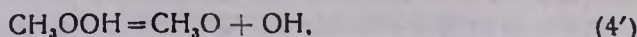
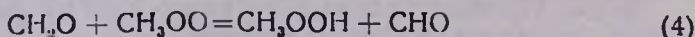


Рис. 5. Влияние скорости изменения температуры $\left(\varphi = \frac{dT}{dt}\right)$ на окисление метана для смеси состава: $\text{Ar} : \text{CH}_4 : \text{O}_2 = 19,88 : 72,108 : 8,012$; вес поршня 182 г.

Исходя из того, что формальдегид является главным промежуточным продуктом, ответственным за вырожденное разветвление [3—5], изменение закономерностей накопления его можно связать с изменением акта вырожденного разветвления. Обратим внимание на то, что зависимость концентрации формальдегида от степени сжатия после первого максимума становится более резкой. При этих степенях сжатия круче возрастают также концентрация метилового спирта и расход исходных веществ. Если предположить, что в процессе окисления метана в наших условиях с реакцией вырожденного разветвления



может конкурировать другая реакция размножения активных центров



то в результате изменения параметров процесса возможно изменение механизма вырожденного разветвления. Для константы скорости реакции (3) в [3] приводится значение $K_3 = 5 \cdot 10^{-13} \exp(-32000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{част} \cdot \text{сек}^{-1}$. Реакции (3) и (4,4') могут конкурировать в условиях наших экспериментов ($T=1000^\circ\text{K}$, $[\text{O}_2] = 10^{20} \text{ част/см}^3$), если энергия активации реакции (4) составляет $\sim 10 \text{ ккал/моль}^{-1}$ при предэкспоненциальном множителе константы скорости $K_0 = 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Реально энергия активации реакции (3) должна быть больше 32 ккал/моль , поэтому реакция (4) может конкурировать с ней соответственно при больших значениях E_4 . Вместе с этим энергия активации реакции (4) радикала с молекулой не может быть высокой. Из условия равенства скоростей процессов (3) и (4) следует, что концентрация перекисных радикалов составляет

$$[\text{CH}_3\text{OO}] = \frac{K_3(\text{O}_2)}{K_4} \approx 10^{14} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (I)$$

В [1] мы оценивали концентрацию перекисных радикалов, которая могла бы обеспечить образование измеренных на опыте количеств продуктов реакции. Она была не меньше полученного здесь значения, т. е. реакция (4) может реально конкурировать с (3).

Исходя из сделанных предположений, для продукта, ответственного за вырожденное разветвление—формальдегида, может быть записано следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = a - K_3(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - K_4(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OO}) - K_r(\text{CH}_2\text{O}), \quad (II)$$

где a —скорость образования формальдегида, включающая концентрацию радикалов $a = a'(R)$ (концентрации различных радикалов в процессе должны быть пропорциональны друг другу [4]), K_r —константа скорости гетерогенной гибели формальдегида.

Максимальная концентрация формальдегида, согласно (II), определится соотношением

$$(\text{CH}_2\text{O})_{\max} = \frac{a}{K_3(\text{O}_2) + K_4(\text{CH}_3\text{OO}) + K_r}. \quad (III)$$

В условиях, когда разветвления связаны с реакцией (3), максимальная концентрация формальдегида будет

$$(\text{CH}_2\text{O})'_{\max} = \frac{a}{K_3(\text{O}_2) + K_r}. \quad (IV)$$

Когда реакция (4) протекает быстрее (3), максимальная концентрация формальдегида определится соотношением

$$(\text{CH}_2\text{O})'_{\max} = \frac{a}{K_n - (\text{CH}_3\text{OO}) + K_r} \quad (\text{V})$$

Сравнивая полученные выражения, можно прийти к выводу, что $(\text{CH}_2\text{O})'_{\max}$ должна иметь более резкую температурную зависимость, чем $(\text{CH}_2\text{O})'_{\max}$, т. к. E_3 значительно больше E_4 . Отсюда можно полагать, что до первого максимума разветвления, в основном, обуславливаются схемой (3), а после—(4).

Наличие минимума на кривой изменения концентрации формальдегида может быть следствием комплексного изменения параметров реакции (температуры, концентрации реагентов, времени сжатия и т. д.).

ՌԵԱԴԵՆՏՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ՝ ԱԴԻԱԲԱՏ ՍԵՂՄՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Հ. Գ. ԹՈՐՉԻԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ռյարինինի կոնստրուկցիայի ադիաբատ սեղմման սարքավորման վրա հետազոտված է ռեագենտների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը մեթանի օքսիդացման վրա: Ցույց է տրված, որ ելային խառնուրդում ռեագենտների պարունակության փոքրացմամբ մեթիլ սպիրտի մաքսիմալ կոնցենտրացիան ընկնում է, մինչդեռ ֆորմալդեհիդի մաքսիմալ կոնցենտրացիան նշանակալի է փոխվում:

Հաստատված է, որ սեղմման աստիճանի մեծացման հետ ֆորմալդեհիդի կոնցենտրացիոն կորը անցնում է երկու մաքսիմումով: Այդ երևույթը բացատրված է վերասերված ճյուղավորման մեխանիզմի փոփոխմամբ:

THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF REAGENTS ON THE OXIDATION OF METHANE UNDER ADIABATIC COMPRESSION CONDITIONS

H. G. TORCHIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of the concentration of reagents on the oxidation of methane has been studied under adiabatic compression conditions in Raybinin's equipment.

It has been shown, that with the addition of an inert gas to the mixture the maximal concentration of methyl alcohol decreased, while that of formaldehyde was not noticeably changed. It has been established, that the curve representing the dependance of formaldehyde yield from the maximal degree of compression, have two maxima. This may be explained by the supposition that the mechanism of the degenerated branching is changing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Торчян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 271 (1974).
2. Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952).
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 582.
4. Н. С. Ениколопян, ЖФХ, 30, 769 (1956).
5. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 31 851 (1957).
6. В. В. Воеводский, В. И. Веденеев, ДАН СССР, 106, 679 (1956).

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА—ТРИЭТАНОЛАМИН

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. Г. ТУМАГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1974

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола в массе, иницированной системой перекись бензонла (ПБ)—триэтанолламин (ТЭА). Установлено, что с увеличением основности мономера-растворителя скорость иницирования цепей увеличивается. ТЭА не только участвует в акте иницирования, но и влияет на $k_p/\sqrt{k_{об}}$

Рис. 2, табл. 5, библи. ссылок 5.

При исследовании кинетики реакции ПБ-ТЭА в различных растворителях установлено, что с увеличением основности растворителя увеличивается скорость распада ПБ [1]. Так как реакция ПБ-ТЭА имеет радикально-цепной характер, возникает вопрос, на какой из элементарных актов влияет растворитель. В настоящей работе сделана попытка ответить на этот вопрос. Для этого определены и сравнены друг с другом скорости иницирования и полимеризации ММА и стирола в массе. Мономеры в данном случае играют роль растворителей. Скорость полимеризации определялась dilatометрически, скорость иницирования—методом ингибирования. В качестве ингибитора использовался 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил.

Экспериментальная часть

Стирол очищался встряхиванием с 10% раствором гидроокиси калия, промыванием водой до нейтральной реакции, обезжоживанием хлористым кальцием и перегонкой в вакууме. Метилметакрилат дважды перегонялся в вакууме.

В табл. 1 приведены величины скоростей иницирования и полимеризации ММА при различных температурах в отсутствие и в присутствии ТЭА. Понижение $E_{ин}$ на 10,3 ккал/моль под действием аминспирта явно говорит о его участии в процессе иницирования. Если амин влияет только на акт иницирования, то величины

$\frac{W_{полн}(A)}{W_{полн}(0)}$ и $\sqrt{\frac{W_{ин}(A)}{W_{ин}(0)}}$ должны быть равны (табл. 2). Расчет показал практическое равенство

этих величин. Однако сравнение разности $E_p - \frac{1}{2}E_{00}$ в отсутствие и в присутствии амина (5,1 и 3,5 ккал/моль) приводит к заключению, что ТЭА участвует не только в акте иницирования, но и в актах роста и обрыва цепей.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	ТЭА = 0		$E_{\text{ин}},$ ккал/моль	$E_{\text{полн}},$ ккал/моль	ТЭА = 0,04 моль/л		$E_{\text{ин}},$ ккал/моль	$E_{\text{полн}},$ ккал/моль
	$W_{\text{полн}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек			$W_{\text{полн}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек		
35	2,05	1,27	30,9	20,6	5,93	8,93	20,6	13,8
44	4,50	5,33			12,01	29,40		
54	13,43	28,83			24,49	83,33		
63	30,00	69,50						

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{W_{\text{полн}}(A)}{W_{\text{полн}}(0)}$	$\frac{W_{\text{ин}}(A)}{W_{\text{ин}}(0)}$	$\sqrt{\frac{W_{\text{ин}}(A)}{W_{\text{ин}}(0)}}$	$\frac{W_{\text{полн}}(A)}{W_{\text{полн}}(0)} / \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}(A)}{W_{\text{ин}}(0)}}$
35	2,89	7,03	2,65	1,09
44	2,67	5,51	2,35	1,13
54	1,82	2,89	1,70	1,07

Прямыми опытами методом ингибирования установлено, что иницирование описывается уравнением второго порядка $W_{\text{ин}} = k(P)(A)$. Скорость полимеризации имеет половинный порядок по ПБ и переменный по аминспирту, причем по мере роста концентрации амина порядок уменьшается, стремясь к нулю (рис. 1,2).

Аналогичные расчеты сделаны для стирола.

Из табл. 3 следует, что в этом случае влияние амина сказывается в меньшей степени, чем в случае ММА, т. к. уменьшение $E_{\text{ин}}$ под действием аминспирта составляет всего 3,8 ккал/моль. Величина $E_p - \frac{1}{2}E_{00}$ под действием амина практически не изменяется (7,4 и 8,0 ккал/моль). Отсюда можно было бы заключить, что аминспирт участвует только в акте иницирования. Однако против этого вывода свидетельствуют два следующих факта: во-первых, данные табл. 4, во-вторых, определение порядка реакции полимеризации по компонентам показало, что половинный порядок по перекиси сохраняется, а по аминспирту порядок близок к нулю (0,125).

Иницирование описывается уравнением второго порядка.

Переменный и стремящийся к нулю порядок по аминспирту наблюдался ранее в [2] и был объяснен предположением об образовании

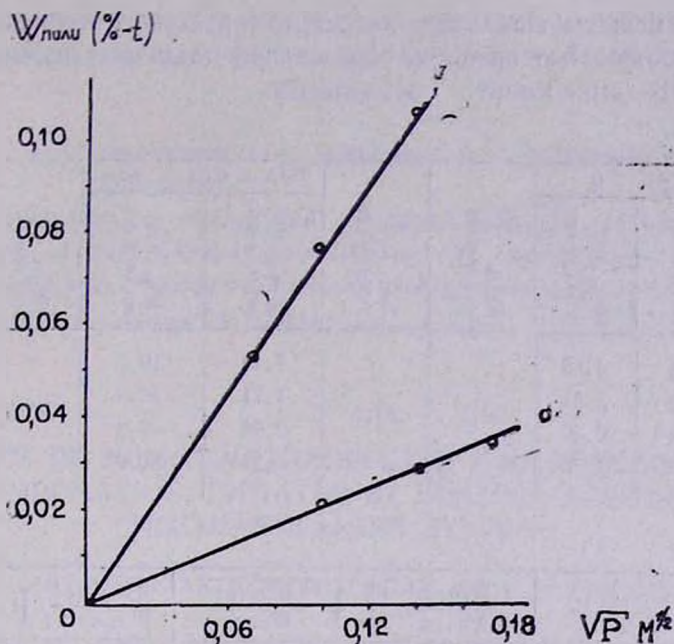


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации перекиси бензоила: *a* — для метилметакрилата $t=44^\circ$ и $[TBA]=0,039$ моль/л; *б* — для стирола $t=50^\circ$ и $[TBA]=0,040$ моль/л.

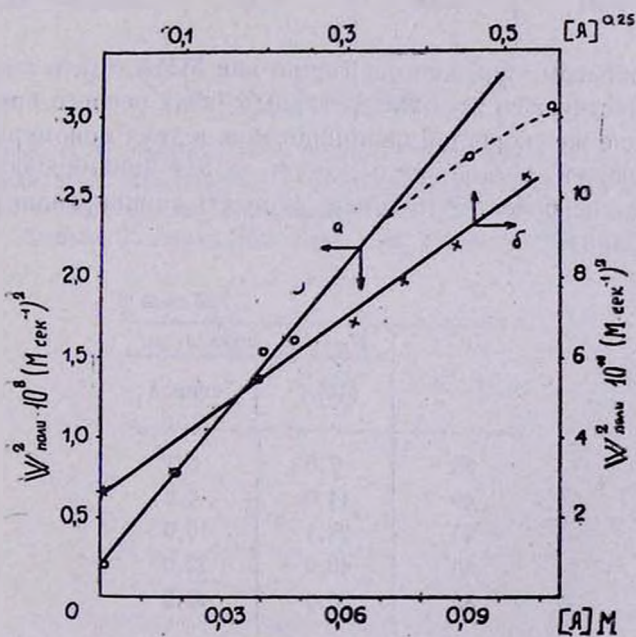


Рис. 2. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации триэтаноламина: *a* — для метилметакрилата $t=44^\circ$ и $[PA]=0,01$ моль/л; *б* — для стирола $t=50^\circ$ и $[PB]=0,01$ моль/л.

комплекса между молекулой аминспирта и растущим макрорадикалом, а также сложностью процесса образования первичных радикалов при реакции ПБ—аминспирт.

Таблица 3

$t, ^\circ\text{C}$	ТЭА = 0		$E_{\text{полн}}$, ккал/моль	$E_{\text{ин}}$, ккал/моль	ТЭА = 0,04 моль/л		$E_{\text{полн}}$, ккал/моль	$E_{\text{ин}}$, ккал/моль
	$W_{\text{полн}} \cdot 10^5$, моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^5$, моль/л·сек			$W_{\text{полн}} \cdot 10^5$, моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^5$, моль/л·сек		
40	0,53	4,68	22,1	29,4	1,12	10,7	20,8	25,6
44	0,82	8,51			1,71	18,5		
50	1,64	20,40			2,96	43,3		
55	2,63	39,80			5,25	80,0		

Таблица 4

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{W_{\text{полн}} (A)}{W_{\text{полн}} (0)}$	$\frac{W_{\text{ин}} (A)}{W_{\text{ин}} (0)}$	$\sqrt{\frac{W_{\text{ин}} (A)}{W_{\text{ин}} (0)}}$	$\frac{W_{\text{полн}} (A)}{W_{\text{полн}} (0)} / \sqrt{\frac{W_{\text{ин}} (A)}{W_{\text{ин}} (0)}}$
40	2,10	2,20	1,48	1,4
44	2,08	2,17	1,47	1,4
50	1,80	2,10	1,45	1,2
55	2,00	2,00	1,41	1,4

Таким образом, при полимеризации как ММА, так и стирола молекула ТЭА участвует во всех элементарных актах цепного процесса.

Сравнение же скоростей иницирования в двух мономерах приводит к заключению, что растворитель влияет на акт иницирования, причем с увеличением основности* мономера скорость иницирования цепей возрастает (табл. 5).

Таблица 5

$t, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{ин}} \cdot 10^5$, моль/л·сек	
	ММА	стирол
35	7,6	3,1
40	14,0	6,0
44	24,1	10,0
50	40,0	22,9
55	65,0	40,2

* За меру основности берется смещение частоты колебания $\Delta\nu$ водородсодержащей связи в ИКС протонодонорных соединений в присутствии протонаакцептора, основность которого подлежит определению. Этим методом найдено, что основность ММА больше основности стирола [3,4].

ԲԵՆԶՈԻԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԵՎ ՍՏԻՐՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ՄԱՍՍԱՅՈՒՄ

Բ. Մ. ՍՈԴՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ա. Հ. ԹՈՒՄԱԳՅԱՆ

Ֆուլց է տրված, որ լուծիչի հիմնայնության աճի հետ մեծանում է նրա մեջ ընթացող բենզոիլ պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի հարուցման ակտի արագությունը: Դիտված է նաև, որ լուծիչը մասնակցում է շղթայական սյրոցների ոչ միայն հարուցման ակտին, այլ ազդում է $k_p/\sqrt{k_{tr}}$ մեծության վրա:

KINETICS OF METHYLMETHACRYLATE AND STYRENE BULK
POLYMERIZATION, INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE—
TRIETHANOLAMINE SYSTEM

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and A. H. TUMAGHIAN

Kinetics of methylmethacrylate and styrene bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide-triethanolamine system has been studied. Correlation between chain initiation rate and monomer basicity has been established. It has been shown that triethanolamine takes part in the chain initiation reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
3. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 84.
4. T. Kagla, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 773 (1968).

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ХЛОРИРОВАННОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 4 IV 1974

Изучено влияние исходной пластичности каучука, температуры хлорирования, содержания связанного хлора, дневного света, наличия в системе ренацита и кислорода на изменение молекулярного веса (МВ) хлорированного газообразным хлором СКИ-3П (ХСКИ). Показано, что МВ хлорированного каучука сильно зависит от указанных факторов. Изменение их позволяет регулировать МВ и получить ХСКИ с широким интервалом МВ.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Одним из основных факторов, определяющих область применения хлорированных каучуков, является их молекулярный вес. Как известно, во время хлорирования изопреновых каучуков наблюдается падение МВ от 300000 до 30000 [1]. Однако до настоящего времени изучению влияния условий реакции и различных добавок на изменение МВ хлоркаучука уделено недостаточное внимание:

Более подробно этот вопрос для НК и эмульсионного полиизопрена изучил Д'Иани [2], предлагавший подвергать старению растворы полиизопрена в присутствии кислорода или перекиси бензоила. В патенте [3] предлагается до или во время хлорирования обрабатывать растворы каучука иодом, ацетилхлоридом или хлоридом алюминия. Однако эти способы малоэффективны, а в последнем предусматривается введение в реакционную массу галондсодержащих веществ, отрицательно влияющих на качество продукта.

В продолжение наших исследований по разработке промышленного способа получения хлорированных каучуков на основе полиизопренового каучука [1] в настоящей работе изучена возможность регулирования МВ ХСКИ с помощью изменения исходной пластичности каучука, температуры хлорирования, содержания связанного хлора и введения деструкционных агентов.

Экспериментальная часть

Во всех опытах исходным образцом служил синтетический изопре-новый каучук марки СКИ-ЗП, освобожденный от примесей экстрагиро-ванием бензолом в приборе Сокслетта и переосажденный метанолом из бензола.

Хлорирование СКИ проводилось в 4—5% растворе четыреххлори-стого углерода избытком газообразного хлора. Подробная методика хло-рирования описана в [1]. Для определения влияния исходной пластич-ности каучука, температуры хлорирования, деструкционных агентов на МВ хлоркаучука растворы каучука хлорировались до одинакового со-держания связанного хлора, дегазировались азотом, высаживались и определялись соответствующие показатели.

Средневесовой МВ ($\bar{M}_w$) хлоркаучука определяли вискозиметри-ческим методом [4].

Для определения влияния содержания связанного хлора на МВ хлор-каучука в конце хлорирования через определенные промежутки времени отбирались пробы, осаждались этанолом, и в них определялось содержа-ние связанного хлора по методу Шенигера [5]. В некоторых случаях определялась только кинематическая вязкость 20% растворов ХСКИ в ксилоле при 20°, названная условно стандартной вязкостью.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрение табл. 1 показывает, что увеличение пластичности ис-ходного каучука (уменьшение МВ) от 0,68 до 0,88 приводит к падению средневесового МВ ХСКИ примерно в 3 раза.

Таблица 1

МВ* СКИ	Пластичность по Карреру	Содержание хлора, %	Стандартная вязкость, сст	$\bar{M}_w$
150000	0,68	68,3	125,4	94320
130000	0,72	67,4	68,6	68540
105000	0,80	65,8	36,4	53000
88500	0,88	66,2	22,6	36000

* МВ каучука определен после экстрагирования бензолом и осаждения.

Так как широкое применение находят хлоркаучуки со стандартной вязкостью 10—60 сст, то оптимальная пластичность выбиралась в преде-ле 0,72—0,90. Для получения низковязкого ХСКИ надо иметь СКИ с пластичностью выше 0,90. Однако это требует длительного вальцевания, кроме того, работа с таким каучуком из-за его мягкости и липкости свя-зана с неудобствами. Поэтому изучалась возможность деструкции каучу-ка в растворе до и во время хлорирования деструкционными агентами—кислородом и ренацитом (трихлортиофенол). Оказалось, что пропуска-

ние кислорода через раствор каучука при нагревании (50—60°) и перемешивании в течение 6 час. приводит к падению вязкости раствора в 1,5 раза. Аналогично влияет и добавление ренацита в количестве 1—2% от веса каучука в раствор до и во время хлорирования.

Изучение окислительной деструкции каучука кислородом в условиях хлорирования показало существенное влияние последнего на МВ ХСКИ. В табл. 2 приведены результаты двух опытов хлорирования СКИ с одинаковой пластичностью, но с подачей кислорода в последние 2 часа в один из них. Деструкция кислородом оказалась более эффективной, т. к. варьированием времени его подачи можно легко регулировать МВ. По-видимому, какое-то количество кислорода входит в полимерную цепь, образуя более слабые связи, чем обычные, и при подаче хлора разрываются именно эти связи, приводя к значительному уменьшению МВ хлоркаучука.

Таблица 2

Время хлорирования, час.	Без кислорода		С кислородом	
	содержание хлора, %	стандартная вязкость, сст	содержание хлора, %	стандартная вязкость, сст
3,5	65,5	85,00	65,7	80,50
4,25	68,5	61,70	68,8	21,56
5,5	70,5	27,45	70,3	8,87

В табл. 3 приведены результаты опытов, показывающие зависимость МВ ХСКИ от содержания связанного хлора в хлоркаучуке. Введение последних 2—4% хлора в молекулу хлоркаучука протекает весьма трудно и, по-видимому, сопровождается сильной деструкцией.

Таблица 3

Содержание хлора, %	Стандартная вязкость, сст	$\bar{M}_w$	Примечание
62,2	108,30	71800	В опыте использован СКИ с пластичностью 0,88
63,6	63,13	68540	
65,5	51,28	59000	
66,5	32,50	50000	
67,2	23,65	36600	

Изучалось также влияние дневного света на МВ хлоркаучука. Оказалось, что дневной свет в процессе хлорирования значительно способствует деструкции каучука. Хлорирование СКИ с пластичностью 0,86 в темноте и при дневном освещении приводит к ХСКИ со стандартной вязкостью 58 и 24,57 сст, соответственно. Поэтому в промышленных условиях для получения низкомолекулярных хлоркаучуков необходимо увеличение времени подачи кислорода или применение ренацита.

Можно было полагать, что повышение температуры хлорирования также приведет к некоторому уменьшению МВ ХСКИ. Однако, изучая зависимость МВ от температуры хлорирования в интервале $45-72^\circ$, мы установили, что она практически не влияет на МВ ХСКИ. По-видимому, в температурном интервале $45-72^\circ$ деструкция каучука главным образом протекает под воздействием света, воздуха и хлора.

Таким образом, на основании проведенного исследования установлено, что МВ хлоркаучука зависит от многих факторов, изменение которых позволяет регулировать МВ и получить ХСКИ с желаемым молекулярным весом.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

III. ՄԻ ՔԱՆԻ ՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱԾ ՍԻՆԹԵՏԻԿ ԻՋՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԵՑՈՒԿԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պլաստիկության աճը բերում է քլորացված սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի (ՔՍԻԿ) մոլեկուլյար կշռի անկման: Նույն ազդեցությունն են ունենում նաև կաուչուկի լուծույթում թթվածնի և տրիքլորիթիոֆենոլի առկայությունը, ինչպես նախքան քլորելու, այնպես էլ քլորման ընթացքում:

ՄԿ-ի վրա խիստ կերպով ազդում է ցերեկային լույսը և քլորկաուչուկում կապված քլորի պարունակության աճը: Հավաքույն արդյունք է տալիս քլորման ընթացքում քլորի հետ միաժամանակ թթվածին տալը և, որ փոփոխելով թրթվածնի սրման ժամանակը, հնարավոր է կարգավորել ՔՍԻԿ-ի ՄԿ, Հաստատված է, որ փոփոխելով վերը նշված ֆակտորները կարելի է ստանալ ցանկացած ՄԿ-ով քլորկաուչուկ:

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYMERS

III. THE INFLUENCE OF CERTAIN FACTORS ON THE MOLECULAR WEIGHT OF CHLORINATED SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER

K. A. TOROSSIAN, E. S. VOSKANIAN, G. M. MKRIAN and N. G. KARAPETIAN

The influence of initial plasticity of the rubber, chlorination temperature, chlorine content, daylight, renacite and oxygen content in the system as destructive agents on the molecular weight of chlorinated isoprene rubber has been studied.

It has been shown, that by changing these factors chlorinated rubber with desired molecular weight may be produced.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Торосян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 26, 413 (1973); Н. Г. Карапетян, Г. М. Мкрян, К. А. Торосян, Авт. свид. СССР № 292991, Бюлл. изобр., № 5, 1971.
2. D. D. Ianni, F. J. Naples, Ind. Eng. Chem., 38, 1175 (1946).
3. Пат. США, 2571. 346 (1951); [С. А., 48, 3317 (1952)].
4. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомол. соед., 16 А, 385 (1974).
5. Н. В. Соколова, В. А. Арестова, Н. А. Николаева, ЖАХ, 4, 472 (1959).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543+547.745+546.59

К ПРИМЕНЕНИЮ ТИОПИРРОЛИДОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ
 ХИМИИ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИРРОЛИДОНА С ЗОЛОТОМ

В. М. ТАРАЯН, А. А. САРКИСЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 10 X 1974

Изучено взаимодействие Au (III) с тиопирролидоном. Установлено, что Au (III) реагирует с тиопирролидоном, восстанавливаясь до Au (I), образующего в присутствии хлор-иона осадок AuCl. В отсутствие хлор-иона происходит дисмутация Au (I).

Разработаны методы потенциометрического титрования Au (III) тиопирролидоном в широком интервале кислотности (рН 4 до 2 М по HCl) и амперометрического титрования Au (III) тиопирролидоном по току восстановления Au (III) при потенциале $+0,2$ в в кислых растворах (1—2 М по HCl) с применением графитового индикаторного электрода.

Пропорциональность диффузионного тока концентрации золота наблюдается при титровании $1,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-5}$ М раствора Au (III). Возможно определение Au (III) в присутствии Te (IV) и Se (IV). Метод применен для определения миллиграммовых количеств Au (III) в руде.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Экспериментальная часть

Раствор золота готовили растворением навески золотохлористоводородной кислоты и последующим определением титра меркуроредуктометрическим методом с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [1]. Тиопирролидон был получен взаимодействием пирролидона с пентасернистым фосфором. После многократной перекристаллизации из гексана препарат плавился при 114 — 115° , что хорошо согласуется с литературными данными [2,3]. Рабочий раствор тиопирролидона был получен растворением его точной навески в небольшом объеме ацетона с дальнейшим разбавлением дистиллированной водой в мерной колбе. Титр раствора устойчив в течение двух недель.

Исследование реакции Au (III) с тиопирролидоном потенциометрическим методом. Титрование Au (III) тиопирролидоном проводили в интервале рН 1—4 до 8 М по HCl растворах. Скачок потенциала на кривых титрования наблюдался при соотношении реагирующих компонентов Au (III): тиопирролидон = 1:1 (рис. 1).

При pH 1—4 наблюдается образование осадка. Последний в более кислых растворах не образуется. Одновременно с увеличением кислотности снижаются как значение начального потенциала, так и его скачок. При титровании в сернокислых растворах выделяется элементарное золото, а скачок потенциала отмечается при соотношении реагирующих компонентов Au (III): тиопирролидон=1:1. Изучено влияние посторонних ионов на потенциометрическое титрование Au (III) тиопирролидоном. Титрованию не мешают 400-кратный избыток Cu (II), 40-кратный Te (IV) и 30-кратный Se (IV).

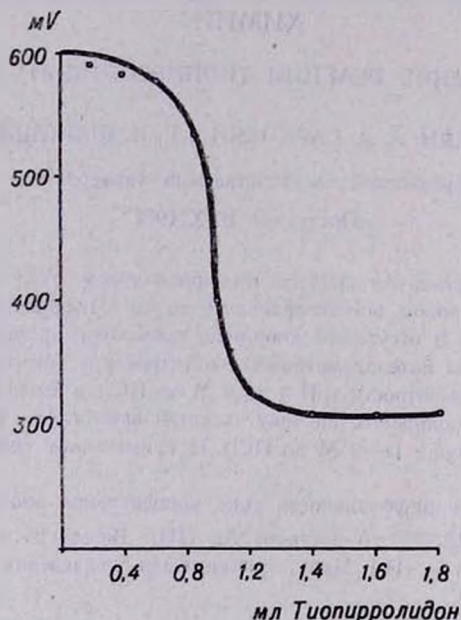


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования Au (III) тиопирролидоном: $MAu(III) = 1,43 \cdot 10^{-2}$, $M_{\text{тиопирр.}} = 1,43 \cdot 10^{-2}$.

Исследование реакции Au (III) с тиопирролидоном методом амперометрического титрования. Амперометрические титрования проводили в интервале pH 1—4 и 2 М HCl как по току восстановления золота при потенциале 0,2 в, так и по току окисления реагента при 1,3 в. Индикаторным электродом служил вращающийся графитовый, электродом сравнения—меркур-йодидный, а фоном—насыщенный раствор KCl (рис. 2).

Стехиометрические коэффициенты оказались равными 1:1. Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией золота по току восстановления при pH 1—4 наблюдается в интервале $2,2 \cdot 10^{-4}$ — $2,2 \cdot 10^{-5}$ м/л. В 2 н по HCl растворах интервал концентраций несколько шире $1,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-5}$ м/л. В указанных условиях не мешают 30-кратные количества селена и 40-кратные теллура. При титро-

вании по току окисления реагента оптимальный интервал концентрации заметно сужается и поэтому этот вариант практически не применим.

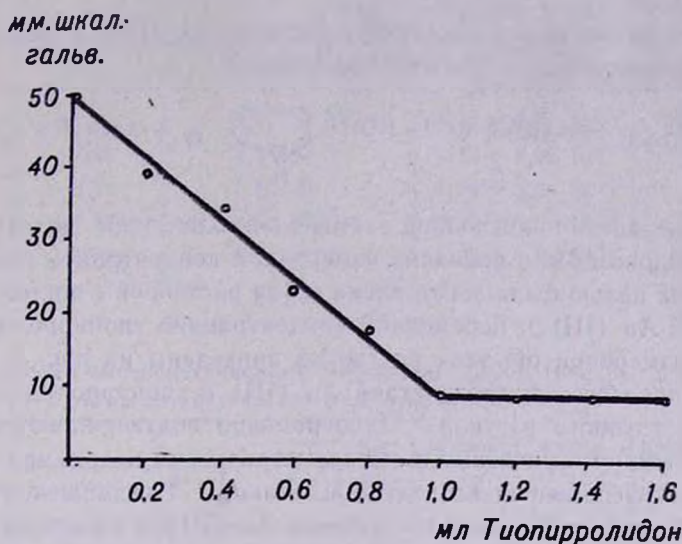


Рис. 2. График амперометрического титрования Au (III) тиопирролидоном по току восстановления золота: $M_{\text{Au(III)}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$, $M_{\text{тиопирр.}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$.

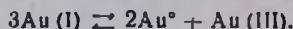
Были сняты ИК спектры осадка, полученного взаимодействием Au (III) с тиопирролидоном, и самого тиопирролидона. Анализ полученных спектров показал, что характерные для спектра тиопирролидона поглощения $\text{C}=\text{S}$ группы в областях 1108, 1530 и 1289 см^{-1} в спектре осадка почти отсутствуют, что говорит об отсутствии в образующемся осадке соответствующего углеродсодержащего радикала.

Обсуждение результатов

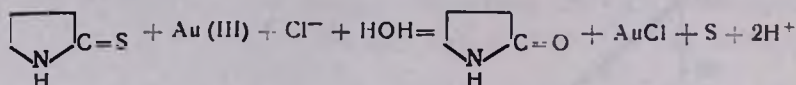
Взаимодействие между золотом и тиопирролидоном протекает при соотношении реагирующих компонентов Au (III): тиопирролидон, 1:1 и может быть отнесено к числу окислительно-восстановительных реакций, поскольку скачок потенциала регистрируется на платиновом электроде. Оно протекает с предварительным восстановлением Au (III) тиопирролидоном до Au (I).

Последнее склонно к диспропорционированию и может существовать лишь в виде растворимого комплексного или труднорастворимого соединения. Так, при потенциометрическом титровании (pH 1—4) наблюдается выделение осадка AuCl, который в сильноокислой среде растворяется с образованием комплексного соединения $[\text{AuCl}_2]^-$. В обоих случаях конечная точка регистрируется при соотношении Au (III): тиопирролидон = 1:1. В отличие от титрования в солянокислой среде в сернокислой наблюдается выделение металлического золота, ибо в отсут-

ствии аннионного лиганда—хлор-иона, происходит дисмутация одновалентного золота.



На основании вышеизложенного реакцию Au (III) с тиопирролидоном можно выразить следующим уравнением:



Достоверность приведенной схемы взаимодействия золота (III) с тиопирролидоном была показана измерением концентрации водородного иона. С этой целью была приготовлена серия растворов с постоянной концентрацией Au (III) и переменной концентрацией тиопирролидона. Результаты измерения pH этих растворов приведены на рис. 3. Следовательно, в процессе взаимодействия Au (III) с тиопирролидоном повышается кислотность раствора. Одновременно подтверждаются определенные потенциометрическим и амперометрическим методами стехиометрические коэффициенты исследуемой реакции. Предложено потенциометрическое титрование макроколичеств Au (III) и амперометрическое титрование микроколичеств Au (III) тиопирролидоном. Данные табл. 1 и 2 указывают, что титрование Au (III) тиопирролидоном протекает с достаточной точностью.

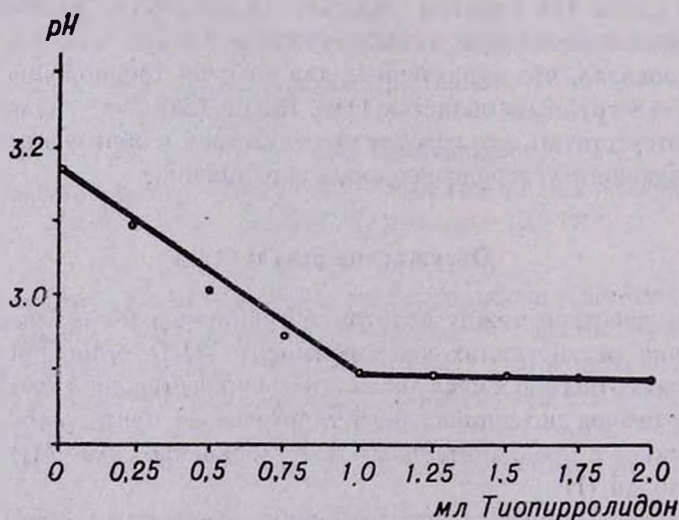


Рис. 3. График изменения pH раствора в зависимости от соотношения золота и тиопирролидона: $M_{\text{Au(III)}} = 7,16 \cdot 10^{-3}$, $M_{\text{тиопирр.}} = 7,16 \cdot 10^{-3}$.

Разработанная методика амперометрического титрования золота тиопирролидоном была применена в определении золота в рудах. Проба содержала 703 г Au/т . Найдено среднее из $n=8$ значений 701,5 г Au/т .

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования Au(III) тиопирролидоном и их математическая обработка $n = 3$, $\alpha = 0,95$

Взято Au, мг	Найдено Au, мг	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверит. интер. $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэф. вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
10,70	10,71	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$10,71 \pm 5,7 \cdot 10^{-2}$	0,3
9,70	9,73	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$9,73 \pm 1,05 \cdot 10^{-1}$	0,5
5,40	5,76	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \pm 3,8 \cdot 10^{-1}$	3,0
2,20	2,15	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \pm 8,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
1,07	1,05	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \pm 8,0 \cdot 10^{-2}$	4,0

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования Au(III) тиопирролидоном и их математическая обработка $n = 3$, $\alpha = 0,95$

Взято Au, мг	Найдено Au, мг	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверит. интер. $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэф. вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
0,20	0,201	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \pm 6,0 \cdot 10^{-3}$	1,09
0,30	0,291	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	1,90
0,40	0,386	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \pm 2,7 \cdot 10^{-3}$	0,45
0,80	0,797	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \pm 7,9 \cdot 10^{-3}$	0,55

Ход анализа. Навеску руды в 5—10 г разлагают царской водкой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и фильтрат выпаривают до 5—8 мл. Затем выделяют золото добавлением небольшого избытка раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Выделившееся элементарное золото отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают осадок 4—5 раз водой, растворяют в царской водке и упаривают до небольшого объема. Полученный раствор денитрируют добавлением 4 мл 6 н HCl, 4 мл пергидроля и кипятят 5 мин. Объем раствора доводят до 50 мл и далее аликвоты титруют $1,75 \cdot 10^{-3}$ М раствором тиопирролидона.

ԹԻՈՊԻՐՈԼԻԴՈՆԻ ԵՎ ՈՍԿՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ. IV

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇԵՆԿՈՎԱ

Ուսումնասիրված է ոսկու և թիոպիրոլիդոնի փոխազդման ռեակցիան՝ Մշակված են ոսկու և թիոպիրոլիդոնի տիարման պոտենցիոչափական և ամպերաչափական եղանակներ թթվային լուծույթներում:

Դիֆուզիոն հոսանքի և ոսկու կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կապ նկատվում է $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-3}$ մոլ ոսկու լուծույթներում:

A STUDY OF THE REACTION BETWEEN
THIOPYROLIDON AND GOLD. IV

V. M. TARAYAN, A. A. SARKISSIAN and G. N. SHAPOSHNIKOVA

By potentiometric and amperometric methods the reaction between gold(III) and thiopyrolidon has been studied and the limiting diffusion current determined for analytical purposes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.
2. I. Tafel, *P. Zivaczek. Ber.*, 32, 1592 (1905); 40, 2842 (1907).
3. I. Renault, *Compt. rend.*, 74, 232 (1951).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.32+547.315.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIV. АДДИТИВНАЯ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
 ГАЛОГЕНИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОДНОХЛОРИСТОЙ И
 ПОРОШКООБРАЗНОЙ МЕДИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

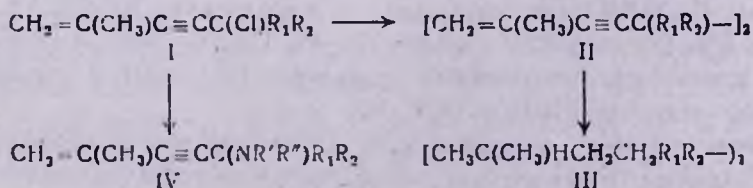
Поступило 4 X 1974

Изопропенилацетиленовые галогениды в присутствии однохлористой и порошкообразной меди и аминов путем аддитивной дегалодимеризации превращаются в диендиновые углеводороды.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Изучение поведения непредельных систем вообще и ацетиленовых в частности в каталитических реакциях и изыскание путей их практического использования являются одним из наиболее быстро развивающихся направлений органической химии [1]. Среди других особенно важными считаются синтезы с применением катализаторов на основе меди или ее солей [2,3]. В связи с этим недавно нами был разработан общий метод получения кумулированных и сопряженных димерных непредельных углеводородов из винилпропаргильных галогенидов в присутствии комплексов однохлористой меди с аминами [4]. В продолжение этих исследований и с целью выявления влияния заместителей у двойной связи, а также природы и роли катализаторов на направление реакции дегалоконденсации нами были вовлечены в реакцию изопропенилацетиленовые галогениды, некоторые из которых легко доступны [5].

Проведенные исследования показали, что изопропенилацетиленовые галогениды I в присутствии однохлористой и порошкообразной меди путем аддитивной дегалоконденсации превращаются в димеры углеводородной частью молекулы—5,5,6,6-тетраалкил-2,9-декадиен-3,7-дины II.



Строение полученных соединений II подтверждено данными элементного анализа и ИК спектров. В ИК спектрах наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний изопропенильной группировки в областях 906, 1622, 3089 см^{-1} , соответственно, и тройной связи при 2217—2220 см^{-1} . Как показывают эти данные, кратные связи сопряжены. В спектрах отсутствуют частоты, характерные для алленовой и бутатриеновой группировок. При гидрировании углеводородов II ($R_1=R_2=\text{CH}_3$, $R_1=\text{CH}_3$, $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$) были получены 2,5,5,6,6,9-гексаметилдекан и 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтилдекан, соответственно.

Таким образом, различие в реакциях изопропенилацетиленовых и винилацетиленовых галогенидов заключается в том, что первые дают продукты простой аддитивной димеризации, в то время как в случае последних наблюдается также перемещение реакционного центра [4]. Возможно, это обусловлено тем, что образующиеся при разложении промежуточного комплекса изопропенилпропаргильные радикалы в отличие от винилпропаргильных димеризуются в дисдиены II без выхода в объем среды. Альтернативное объяснение заключается в возможной неспособности изопропенилпропаргильных радикалов превращаться в изомерные радикалы вследствие нарушения сопряжения в сининовой группировке за счет β -метильной группы.

Следует отметить, что все наши попытки заменить однохлористую или порошкообразную медь хлористым железом или оловом не увенчались успехом, несмотря на то, что в обоих случаях наблюдалось комплекссообразование. Эти данные хорошо согласуются с тем фактом, что среди указанных солей наиболее низким окислительно-восстановительным потенциалом перехода $\text{Э}^+ \rightleftharpoons \text{Э}^{++} \rightleftharpoons \text{Э}^{+++}$ обладают соли меди, кроме того, они отличаются более высокими комплексобразующими способностями.

Интересно также, что в отличие от винилацетиленовых галогенидов в случае изопропенилацетиленовых галогенидов димеризация не сопровождается замещением. Продукты замещения—изопропенилацетиленовые амины IV, нам удалось получить при добавлении к реакционной смеси воды. Возможно, что добавление воды приводит к повышению вклада в переходном π -аллильном комплексе ионкарбоновой формы; за счет которой протекает нуклеофильное замещение. Выяснилось также, что для проведения реакции замещения достаточны каталитические количества однохлористой меди.

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений установлена ГЖХ на приборе ЛХМ-8М (колонка $L=3\text{ м}$, наполненная SE-301 5%, ПЭГ 4000 мг 5%, хромосорб W фракции 60—80, $T=200\text{—}210^\circ$, газ-носитель—гелий, пламенно-ионизационный детектор). ИК спектры записаны на спектрофотометрах УР-10 и ИКС-14А.

Общее описание взаимодействия изопропенилацетиленовых галогенидов с аминами в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной

меди. К смеси однохлористой и порошкообразной меди (1:1, 0,05 моля) и 60 мл сухого эфира при -15° добавлялся амин (0,125 моля) с такой скоростью, чтобы температура смеси поддерживалась в пределах -10 — (-15°) . Смесь перемешивалась 0,5 часа при -15° , после чего при той же температуре прикапывался хлорид (0,05 моля). Перемешивание продолжалось 7 час. при -15° и 14 час. при комнатной температуре. Реакционная смесь подкислялась соляной кислотой (10%) и экстрагировалась эфиром. Перегонкой выделялись непредельные углеводороды II, константы которых приведены в табл. 1. Из солянокислого раствора нейтрализацией поташом, экстрагированием эфиром и перегонкой выделялись непрореагировавшие исходные амины.

Таблица

Непредельные углеводороды II

R ₁	R ₂	Т. кип., °С/мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
						найденно		вычислено	
						С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	92—94/3,5	64,15*	1,5025	0,8580	88,80	10,28	89,72	10,28
CH ₃	CH ₃	"	74,9**	1,5025	0,8580	89,10	10,30	89,72	10,28
CH ₃	C ₂ H ₅	113—115/3	82,27**	1,5065	0,8660	89,33	10,59	89,25	10,75
H	C ₃ H ₇	118/2,5	66,1**	1,5045	0,8569	88,96	10,73	89,25	10,75
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	154—156/3	38,52***	1,5055	0,9562	88,92	11,35	88,34	11,65

При употреблении: * бутиламина, ** пиперидина, *** пропиламина.

Взаимодействие изопропенилацетиленовых галогенидов с аминами в присутствии воды и смеси однохлористой и порошкообразной меди. а) с пропиламином. К смеси 0,32 г (0,005 г-ат) меди, 0,3 г (0,003 моля) монохлорида меди, 5 мл воды, 5,9 г (0,1 моля) пропиламина и 50 мл эфира при перемешивании прикапывалось 5,5 г (0,043 моля) бутилэтилизопропенилэтинилхлорметана. Наблюдалась экзотермическая реакция. Смесь при кипении перемешивалась 7 час. и далее при комнатной температуре 6 час. Обработкой получено 2,7 г (39,2%) 2,9-диметил-5,6-диэтил-5,6-дибутилдекадиен-1,9-диина-3,7, т. кип. $154-156^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 0,9562 и 1,5 г (15,7%) 2-метил-5-этил-5-пропиламино-1-нонен-3-ина, т. кип. $125^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4835, d_4^{20} 0,8465, M_{RD} 74,62, выч. 74,10. Найдено %: N 6,53. C₁₅H₂₇N. Вычислено %: N 6,78. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{-C=C-}$ 2220, $\nu_{-C=CH_2}$ 3100, 1624, $\delta_{-C=CH_2}$ 865, ν_{-NH} 3300.

б) с пиперидином. Аналогично из метилэтилизопропенилэтинилхлорметана и пиперидина получено 4 г (66,1%) 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диина и 0,8 г (7,8%) 2,5-диметил-5-пиперидиногексен-3-ина, т. кип. $88-89^{\circ}/2,5$ мм, n_D^{20} 1,4995, d_4^{20} 0,8934, M_{RD} 67,25, выч. 66,12. Найдено %: N 6,51. C₁₄H₂₃N. Вычислено %: N 6,83. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{-C=C-}$ 2214, $\nu_{-C=CH_2}$ 3070, 1627, $\delta_{-C=CH_2}$ 860, ν_{-NH} 3350.

в) с диметиламином. Из диметилизопропенилэтинилхлорметана и диметиламина в присутствии 0,2 г $\text{Cu} + \text{CuCl}$ (1 : 1, продолжительность реакции 9 дней) получено 0,7 г (6,5%) 2,5,5,6,6,9-гексаметил-1,9-декадиен-3,7-диин, т. кип. $90^\circ/3 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5010, d_4^{20} 0,8570 и 1 г (13%) 2,5-диметил-5-диметиламино-1-гексен-3-ина, т. кип. $68-70^\circ/15 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4722, d_4^{20} 0,8401, M_R 50,85, выч. 49,85. Найдено %: N 9,22. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено %: N 9,27. ИК спектр, см^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 2221, $\nu_{\text{C}-\text{CH}_2}$ 3090, 1613, $\delta_{\text{C}=\text{CH}_2}$ 875, ν_{NH} 3300.

Гидрирование 2,5,5,6,6,9-гексаметил-1,9-декадиен-3,7-диин. 1,5 г 2,5,5,6,6,9-гексаметил-1,9-декадиен-3,7-диин (II) гидрировалось в 20 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Водорода поглотилось 0,95 л (теоретически требовалось 0,93 л). Получен 1 г (63,3%) 2,5,5,6,6,9-гексаметилдекана III, т. кип. $100-101^\circ/10 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4405, d_4^{20} 0,7795. В ИК спектрах отсутствуют характерные полосы поглощения для двойных и тройных связей.

Гидрирование 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диин. Аналогично гидрировалось 1,5 г 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диин. Водорода поглотилось 0,87 л (теоретически требовалось 0,86 л). Получено 1,3 г (76,43%) 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтилдекана III, ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $98-99^\circ/5,5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4425, d_4^{20} 0,7810.

ՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐ

XXIV. ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԱԴԻՏԻՎ ԴԵՀԱԼՈԴԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՆ՝ ՊԳՆՁԻ ՄԻԱՐԺԵՐ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴԻ ԵՎ ՊԳՆՁԻ ՓՈՇՈՒ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԽՈԴՈՅԱՆ և Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Պղնձի միարժեք հալոգենիդի, պղնձի փոշու և ամինի ներկայությամբ իզոպրոպենիլացետիլենային հալոգենիդները ենթարկվում են ադիտիվ դեհալոդիմերիզացիայի, վերածվելով դիենդիինային ածխաջրածինների:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXIV. THE ADDITIVE DEHALODIMERIZATION OF ISOPROPENYL ACETYLENIC HALIDES IN THE PRESENCE OF COPPER CHLORIDE AND COPPER POWDER

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

Dehalodimerization of isopropenyl acetylenic halogens has been studied in the presence of copper chloride, powdered copper and amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. П. Юрева, Усп. хим., **43**, 95 (1974).
2. О. Л. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963; О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
3. М. Гошаев, О. С. Отращенко, А. С. Сайыков, Усп. хим., **41**, 2198 (1972); Ж. Ф. Норман, Усп. хим., **42**, 645 (1973).
4. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., **26**, 159 (1973); **27**, 852, 939 (1974).
5. С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., **20**, 819 (1967).

АМИНИРОВАНИЕ α -МЕТИЛСТИРОЛА ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Л. В. АСРАТЯН и И. Г. СОХИҚЯՆ

Ереванский медицинский институт

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

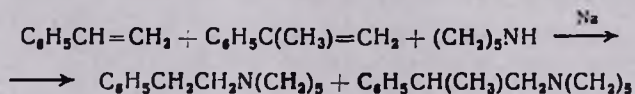
Поступило 22 X 1974

Изучено аминирование α -метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в результате реакции с хорошими выходами получают ожидаемые вторичные и третичные амины, содержащие β -фенилпропильную группу. Установлено, что в реакциях аминирования α -метилстирол значительно уступает по активности стиролу.

Табл. 2, библи. ссылок 6.

Катализируемое щелочными металлами C-алкилирование α -метилстирола протекает весьма сложно из-за участия метильной группы при образовании промежуточных карбанионов [1,2].

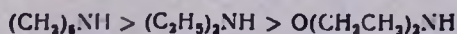
В развитие наших исследований по аминированию сопряженных диенов [3,4] и активированных олефинов [5,6] было интересно изучить аминирование α -метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Следовало ожидать, что в молекуле α -метилстирола из-за электронных эффектов метильной группы аминирование должно протекать труднее, чем в случае стирола. Правильность наших рассуждений была доказана методом конкурирующих реакций. Так, при аминировании эквимольной смеси α -метилстирола и стирола пиперидином получают N-(β -фенилэтил)- (80%) и N-(β -фенилпропил)пиперидины (4%).



Аналогично доказано, что α -метилстирол по активности уступает и изопрену.

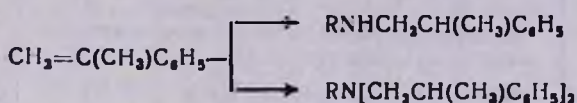
Нами было показано, что несмотря на наличие метильной группы аминирование α -метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия в отличие от C-аликилирования протекает гладко, без побочных реакций и приводит к ожидаемым аминам, содержащим β -фенилпропильную группу с высокими выходами.

Методом ГЖХ по ходу реакции в случае диэтиламина, пиперидина и морфолина было показано, что по активности эти амины располагаются в ряд



Реакция в случае пиперидина протекает с саморазогреванием и завершается за 10—15 мин., приводя к N-(β -фенилпропил)пиперидину с выходом 81%, в то время как в случае диэтиламина после часового кипячения реакционной смеси продукт аминирования получается с выходом 36% и только через 2 часа выход N-диэтил-,N-(β -фенилпропил) амина доходит до 79% и далес почти не увеличивается. Значительно труднее реагирует морфолин (за 1 час нагревания до 110—120° N-(β -фенилпропил)морфолин получается лишь с выходом 14%, за 2 часа—22%, 6 час.—54%, 10 час.—62%).

Как и следовало ожидать, в случае первичных аминов получается смесь соответствующих вторичных и третичных аминов



Экспериментальная часть

Индивидуальность всех полученных аминов доказана методом ГЖХ и ИК спектроскопией.

Аминирование α -метилстирола первичными и вторичными аминами. Смесь 0,1 моля соответствующего амина, 0,1 моля α -метилстирола и 0,1—0,2 г мелко нарезанного натрия перемешивалась от 15 мин. до 10 час. По ходу реакции время от времени снималась хроматограмма на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—2 л/час, длина колонки 1 м, температура 70—270°, твердая фаза—ПДЭГС—10%, на хроматоне Н).

После завершения реакции перегонкой выделялись продукты реакции.

Метил- и диметиламины пропускались через реакционную смесь в течение 1,5—2 час. (табл. 1,2).

Аминирование эквимолярной смеси стирола и α -метилстирола пиперидином. Смесь 10,4 г (0,1 моля) стирола, 11,8 г (0,1 моля) α -метилстирола, 8,5 г (0,1 моля) пиперидина и 0,2 г натрия перемешивалась в течение 30 мин. Через 5—10 мин. температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до 70°. Получено 15 г (79,4%) N-(β -фенилэтил)пиперидина, т. кип. 98—101°/2 мм, т. пл. пикрата 141—142°, n_D^{20} 1,5204 [5] и 0,8 г (3,9%) N-(β -фенилпропил)пиперидина, т. кип. 110—111°/3 мм, т. пл. пикрата 118°, n_D^{20} 1,5170.

Таблица 1

Аминирование α -метилстирола первичными и вторичными аминами
в присутствии натрия при соотношении реагентов 1:1

Исходный амин	Условия реакции	Выходы полученных аминов, %	
		вторичный	третичный
Диметиламин	Сухой диметиламин пропущен через реакционную смесь в течение 1,5 часа	—	85
Диэтиламин	Реакционная смесь нагревалась при 65—70°, 3 час.	—	73
Пиперидин	Реакционная смесь перемешивалась 30 мин., температура смеси за 10—15 мин. самопроизвольно поднимается до 70°	—	81
Морфолин	Реакционная смесь нагревалась при 110—120°, 10 час.	—	58
Метиламин	Сухой метиламин пропущен через реакционную смесь в течение 2 час.	28	44
n-Бутиламин	Реакционная смесь перемешивалась 1 час, температура смеси за 25—30 мин. самопроизвольно поднимается до 45°	52	11
Циклогексиламин	Реакционная смесь нагревалась при 65—70° 5 час.	29	31
Бензиламин	Реакционная смесь нагревалась при 105° 1 час.	35	39
.	Опыт проведен аналогично предыдущему с той лишь разницей, что взят двойной избыток бензиламина.	54	12

Аминирование эквимольной смеси α -метилстирола и изопрена пиперидином. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 11,8 г (0,1 моля) α -метилстирола, 8,5 г (0,1 моля) пиперидина и 0,2 г натрия получено 6,7 г (44%) N-3-метилбутен-2-илпиперидина, т. кип. 71—73°/10 мм, т. пл. пикрата 143—144°, n_D^{20} 1,4698 [6] и 2,43 г (12%) N-(β -фенилпропил)пиперидина.

α -ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼԻ ԱՄԻՆԱՑՈՒՄԸ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ

Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Ի. Գ. ՍՈԽԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է α -մեթիլստիրոլի ամինացումը առաջնային և երկրորդային ամիններով, ջույց է տրվել, որ նատրիումի կատալիտիկ քանակության առկայությամբ ռեակցիան ընթանում է հարթ և արդյունքում ստացվում են սպասվելիք երրորդային ամինները:

Таблица 2

RR'NCH ₂ CH(CH ₃)C ₆ H ₅											
R	R'	Т. кип., °C/ мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	А н а л и з, %						Т. пл. пикрата, °C
					най д е н о			в ы ч и с л е н о			
					С	Н	N	С	Н	N	
CH ₃	CH ₃	70—71/4	0,9067	1,4995	81,43	11,27	8,41	80,98	10,43	8,59	97
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	113—114/12	0,9017	1,4974	80,76	11,31	7,31	81,67	10,99	7,34	76
	(CH ₃) ₃	110—111/3	0,9546	1,5170	82,71	10,64	7,23	82,75	10,34	6,91	118
	O(CH ₂ CH ₂) ₂	125—126/4	1,0163	1,5206	76,83	9,86	6,71	76,90	9,27	6,83	129
n-C ₄ H ₉	H	89—90/1	0,9132	1,4962	81,12	11,36	7,31	81,67	10,99	7,31	139—140*
n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH(CH ₃)C ₆ H ₅	165—167/1	0,9481	1,5208	86,00	10,23	4,36	85,43	10,03	4,54	121
CH ₃	H	55—56/9	0,9546	1,5294	80,70	10,15	10,11	80,55	10,06	9,39	160—162*
CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)C ₆ H ₅	173—174/4, 5	0,9722	1,5369	85,78	9,66	4,96	85,40	9,36	5,24	136
C ₆ H ₁₁	H	133—134/2	0,9493	1,5170	83,06	10,95	6,23	82,95	10,60	6,15	149
C ₆ H ₁₁	CH ₂ CH(CH ₃)C ₆ H ₅	224—227/2	0,9899	1,5444	86,18	10,07	4,01	85,97	9,85	4,18	—
C ₆ H ₅ CH ₂	H	146—147/2	1,0212	1,5600	85,31	7,97	6,48	85,33	8,44	6,23	152*
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₂ CH(CH ₃)C ₆ H ₅	201—203/0, 5	1,0601	1,5923	86,90	7,95	4,31	87,47	8,45	4,08	—

* Приводится температура плавления гидрохлорида.

THE AMINATION OF α -METHYLSTYRENE WITH
PRIMARY AND SECONDARY AMINES

G. T. MARTIROSSIAN, L. V. HASRATIAN and I. G. SOKHIKIAN

The amination of α -methylstyrene with primary and secondary amines has been studied.

It has been shown that the reaction is very smooth in the presence of catalytic amounts of sodium and produces secondary and tertiary amines containing β -phenylpropyl group as expected.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Kobieliski, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 79, 5820 (1957).
2. J. Shabtai, H. Pines, J. Org. Chem., 26, 4225 (1961).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 517 (1964).
4. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 31 (1963).
5. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
6. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).

УДК 547.253+3+547.281+547.288.2

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА С N-АЛКИЛИМИНАМИ

А. Ц. КАЗАРЯН, Л. В. АСРАТЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 XI 1974

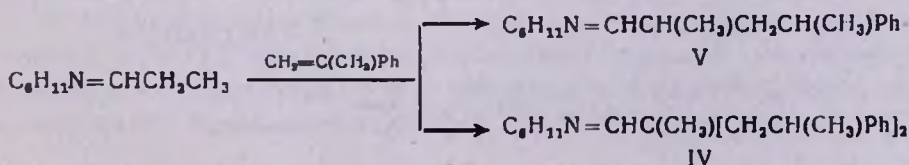
Изучено алкилирование N-пропилиден-, изобутилиден-, циклопентилиденциклогексиламинов и N-бензилиденбензиламина α -метилстиролом в присутствии натрия. Показано, что реакция протекает значительно труднее, чем со стиролом. Взаимодействие бензилиденбензиламина с α -метилстиролом приводит к 2,3,5-трифенил-3-метилпирролдину.

Библ. ссылок 4.

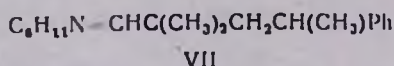
Катализируемое щелочными металлами C-алкилирование α -метилстиролом протекает весьма сложно [1,2]. В отличие от этого N-алкилирование происходит гладко и без побочных реакций [3].

Было интересно проверить поведение α -метилстирола в реакциях с иминами. С этой целью нами было изучено взаимодействие α -метилстирола с N-пропилиден- (I), N-изобутилиден- (II), N-циклопентилиденциклогексиламинами (III) и N-бензилиденбензиламином (IV) в присутствии каталитических количеств натрия. Как и следовало ожидать, реакции с α -метилстиролом протекают труднее, чем со стиролом, и для их завершения требуется нагревание реакционной смеси. Тем не менее и в этих случаях имеет место гладкое C-алкилирование с образованием соответствующих иминов.

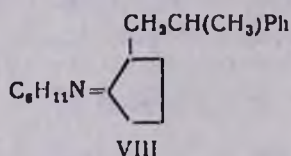
Так, при взаимодействии эквимольной смеси α -метилстирола и I образуются 62% продукта моноалкилирования и 5% диалкилирования. При соотношении имина и α -метилстирола 1:2 без нагревания реакционной смеси также в основном образуется продукт моноалкилирования (50%). Выход диалкилированного продукта составляет 11%. При осуществлении реакции при 100° в основном получается диалкилированный продукт (59%). Выход моноалкилированного продукта при этом составляет 11%.



Гладкое алкилирование имеет место и в случае II. В результате получается имин VII.

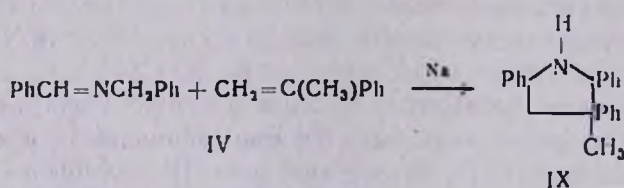


В случае III при соотношении ими́на и α -метилстирола, как 1:1, так и 1:2 получается лишь моноалкилированный продукт VIII с выходом 65—77%.

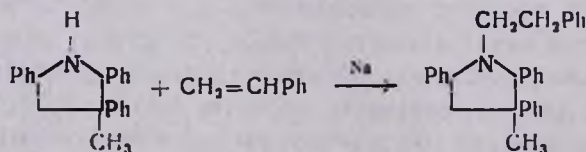


Кислотным гидролизом алкилированных ими́нов получены ожидаемые альдегиды и кетон с высокими выходами.

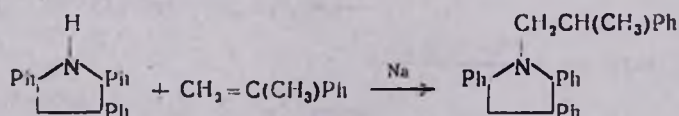
При взаимодействии α -метилстирола с IV, не имеющим α -водородных атомов в карбонильной части молекулы, получается продукт циклизации—2,3,5-трифенил-3-метилпирролидин с выходом 81% [4].



Дальнейшее N-алкилирование IX α -метилстиролом нам не удалось осуществить как изменением соотношения ими́н— α -метилстирол (1:2 и 1:3, нагревание 3—4 часа при 80°), так и непосредственным взаимодействием IX с α -метилстиролом (90—95°, 12—14 час.). В отличие от этого взаимодействие IX со стиролом (70—80°, 5—6 час.) приводит к продукту N-алкилирования с выходом 77%.



Интересно отметить, что в этих же условиях 2,3,5-трифенилпирролидин гладко алкилируется α -метилстиролом.



Экспериментальная часть

Алкилирование I α -метилстиролом. Смесь 13,9 г I, 11,8 г α -метилстирола, 0,1 г натрия нагревалась при 70—80° 6 час. После декантации с натрия перегонкой получено 16 г (62%) N-2-(β -фенилпропил)пропилиденциклогексиламина (V) с т. кип. 138—140°/1 мм, d_4^{20} 0,9594, n_D^{20} 1,5135. Найдено %: C 84,27; H 10,62; N 5,17. $C_{18}H_{27}N$. Вычислено %: C 84,05; H 10,51; N 5,44. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 76°. Получено также 1,1 г (5%) N-2,2-(β -фенилпропил)пропилиденциклогексиламина (VI) с т. кип. 200—203°/1 мм, d_4^{20} 1,0128, n_D^{20} 1,5364. Найдено %: C 86,11; H 9,47; N 4,07. $C_{27}H_{37}N$. Вычислено %: C 86,40; H 9,86; N 3,73. R_f 0,83 (эфир: бензол, 1:12). Индивидуальность доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель — гелий, скорость 1,7—2,0 мл/час, длина колонки 1 м, температура 170—280°, твердая фаза ЦДЭГС 10%, на хроматоне Н).

При соотношении I и α -метилстирола 1:2, 100°, 15 час. VI получен с выходом 59%.

Алкилирование II α -метилстиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Смесь нагревалась при 90—95° 8 час. Из 10,7 г II, 8,26 г α -метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия получено 9,2 г (48,6%) N-2-(β -фенилпропил)изобутилиденциклогексиламина (VII) с т. кип. 149—151°/2 мм, d_4^{20} 0,9428, n_D^{20} 1,5109. Найдено %: C 86,22; H 9,72; N 4,17. $C_{19}H_{29}N$. Вычислено %: C 86,60; H 9,03; N 4,36. Индивидуальность VII установлена аналогично V.

Алкилирование III α -метилстиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Смесь нагревалась при 70° 8 час. Из 11,55 г III, 8,26 г α -метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия получено 15,2 г (76,7%) N- α -(β -фенилпропил)циклопентилиденциклогексиламина (VIII) с т. кип. 173—175°/2 мм, d_4^{20} 0,9889, n_D^{20} 1,5270. Найдено %: C 84,60; H 10,40; N 5,12; $C_{20}H_{29}N$. Вычислено %: C 84,81; H 10,24; N 4,94. Индивидуальность VIII доказана, как выше. При соотношении III и α -метилстирола 1:2 при 100—111°, 15 час. выход 70%.

Алкилирование IV α -метилстиролом. Смесь 19,5 г IV, 11,8 г α -метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревалась при перемешивании. При достижении температуры реакционной смеси ~110° начинается бурная реакция и температура быстро поднимается до 170°. После прекращения экзотермической реакции перегонкой получено 20,3 г (81%) 2,3,5-трифенил-3-метилпирролидина (IX) с т. кип. 222—223°/2 мм. Найдено %: C 87,84; H 7,52; N 4,24. $C_{23}H_{23}N$. Вычислено %: C 88,17; H 7,35; N 4,47. R_f 0,81 (эфир: бензол 1:12). В ИК спектре обнаружена полоса поглощения в области 3300 см⁻¹, характерная для NH группы.

При осуществлении реакции при соотношении имина и α -метилстирола 1:2 также наблюдается экзотермическая реакция (температура реакционной смеси поднимается от 100 до 150°). Далее смесь перемешивается при 80° 14 час. Выход IX 55%.

1-(β-Фенилэтил)-2,3,5-трифенил-3-метилпирролидин. Смесь 11,9 г IX, 4 г стирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревалась при перемешивании при 70—80° 6 час. После декантации с натрия перегонкой получено 12,3 г (77,3%) 1-(β-фенилэтил)-2,3,5-трифенил-3-метилпирролидина с т. кип. 257—260°/2 мм, n_D^{20} 1,6070. Найдено %: С 89,23; Н 8,12; N 3,17. $C_{32}H_{31}N$. Вычислено %: С 89,21; Н 7,43; N 3,35. R 0,9. (эфир/бензол, 1:12).

1-(β-Фенилпропил)-2,3,5-трифенилпирролидин. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 14,5 г 2,3,5-трифенилпирролидина, 5,9 г α-метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия получено 15 г (73%) 1-(β-фенилпропил)-2,3,5-трифенилпирролидина с т. кип. 258—261°/2 мм, n_D^{20} 1,6088. Найдено %: С 89,12; Н 7,97; N 3,52. $C_{32}H_{31}N$. Вычислено %: С 89,21; Н 7,43; N 3,35. R, 0,89 (эфир/бензол 1:12).

Кислотный гидролиз алкилированных иминов. Смесь 0,1 моля алкилированного ими́на и 100 мл 10% серной кислоты оставлена при комнатной температуре. На следующий день полученный альдегид экстрагирован эфиром. Из 9 г V получено 4,4 г (70,9%) α-(β-фенилпропил)пропиональдегида с т. кип. 86—88°/1 мм, d_4^{20} 0,9560, n_D^{20} 1,5042. Найдено %: С 81,62; Н 9,47. $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 81,81; Н 9,09. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 76°. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения

в областях 1715 и 2700 cm^{-1} , характерные для $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H \end{array}$ группировки. Ин-

дивидуальность альдегидов доказана при помощи ГЖХ. Из 11,1 г VI получено 6,3 г (75,3%) α,α-ди(β-фенилпропил)пропиональдегида с т. кип. 183—185°/2 мм, d_4^{20} 1,0301, n_D^{20} 1,5450. Найдено %: С 85,92; Н 8,33. $C_{21}H_{26}O$. Вычислено %: С 85,71; Н 8,84. Из 13,5 г VII получено 8 г (85%) α-(β-фенилпропил)изомасляного альдегида с т. кип. 110°/5 мм, d_4^{20} 0,9543, n_D^{20} 1,5031. Найдено %: С 82,42; Н 9,32. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: С 82,11; Н 9,47. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 98°. Индивидуальность доказана, как выше. Из 12,8 г VIII получено 6,4 г (71%) α-(β-фенилпропил)циклопентанона с т. кип. 117—118°/1 мм; d_4^{20} 0,9636, n_D^{20} 1,5270. Найдено %: С 82,87; Н 8,78. $C_{14}H_{18}O$. Вычислено %: С 83,16; Н 9,91.

α-ՄԵԹԻԼՍԽԻՐՈՒԼ ՓՈԽԱԶԴԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ N-ԱԼԿԻԼԻՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է N-պրոպիլիդեն, N-իզոբուրիլիդեն, ցիկլոպենտիլիդեն ցիկլոհեքսիլամինների և բենզիլիդեն բենզիլամինի ալկիլումը α-մեթիլստիրոլով: Ցույց է տրվել, որ առաջին երեք դեպքերում տեղի է ունենում α-C-ալկիլում, իսկ բենզիլիդեն բենզիլամինի դեպքում՝ ներմուկեկուլյար ցիկլացում 2,3,5-տրիֆենիլ-3-մեթիլպիրոլիդին առաջացմամբ:

ON THE REACTION OF α -METHYLSTYRENE
WITH N-ALKYLIMINES

H. C. KAZARIAN, L. V. HASRATIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of N-propylidene-, isobutylidene-, cyclopentylidene-cyclohexylamines and N-benzylidene-benzylamine by α -methylstyrene in the presence of sodium has been studied.

It has been shown that the reaction is more difficult compared to the case when styrene is used.

The interaction of benzylidenebenzylamine with α -methylstyrene gives 2,3,5-triphenyl-3-methylpyrrolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Kobobieliski, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 79, 5820 (1957).
2. J. Shabtai, H. Pines, J. Org. Chem., 26, 4225 (1961).
3. Г. Т. Мартиросян, Л. В. Асратян, И. Г. Сохикян, Арм. хим. ж., 28, 472 (1975).
4. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм. ССР, 4, 58 (1974).

О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ АЛКИЛ-, АЛЛИЛ(2-ОКСО-ПИРРОЛИДИНОМЕТИЛ)- И АЛКИЛ-, АЛЛИЛ(1-МЕТИЛ-КАПРОЛАКТИЛ)МАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

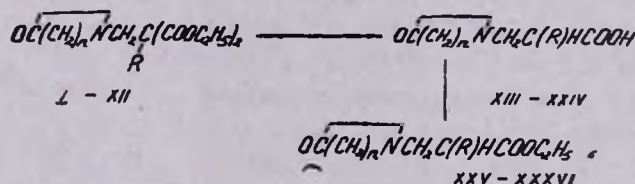
Ереванский государственный университет

Поступило 5 X 1973

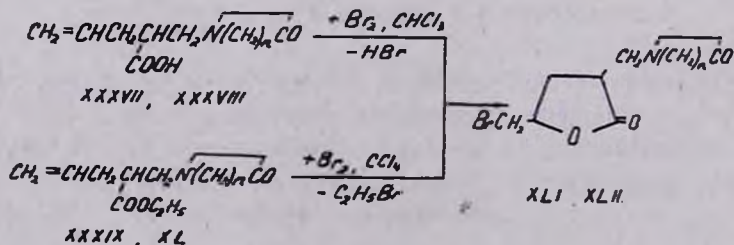
Щелочным гидролизом алкил(2-оксопирролидинометил)- и алкил(1-метилкапролактин)малоновых эфиров получены соответствующие уксусные кислоты, а этерификацией последних—их этиловые эфиры. Взаимодействием с бромом аллил(2-оксопирролидинометил)-, аллил(1-метилкапролактин)уксусных кислот и их этиловых эфиров получены 2-замещенные 5-бром-γ-валеролактоны.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Изучены некоторые превращения ранее полученных [1,2] функционально замещенных малоновых эфиров (I—XII). Щелочной гидролиз их привел к кислотам XIII—XXIV (табл. 1). Последние были превращены в соответствующие этиловые эфиры XXV—XXXVI (табл. 2).



Далее нами изучено бромирование синтезированных ранее [3,4] производных аллилуксусных кислот и их этиловых эфиров (XXXVII—XL). В результате были получены производные 5-бром-γ-валеролактонов (XLI, XLII) (табл. 3).



Структура указанных лактонов подтверждена данными элементного анализа и ИК спектрами, в которых обнаружены поглощения карбонил-ов лактона (1760—1768) и лактама (1660—1698 см^{-1}).

При лактонообразовании до 100° не наблюдалось выделения бромистого водорода (бромистого этила). Эти данные дают некоторые основания считать, что реакция протекает через промежуточное образование дибромидов.

Экспериментальная часть

Щелочной гидролиз I—XII. К 50% раствору 3 молей едкого натра прикалывают 1 моль двузамещенного малонового эфира (I—XII). Реакционную смесь перемешивают до полного затвердевания, затем нагревают на водяной бане 6—8 час. После охлаждения смесь растворяют в воде, экстрагируют эфиром, удаляя непрореагировавшее исходное, а водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (конго). Образовавшийся маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают XIII—XXIV (табл. 1).

Таблица 1

Замещенные уксусные кислоты

Соединение	R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Т. пл., °C	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
XIII	C_3H_5^*	3	53,5	181—183/1	1,4910	—	58,4	8,3	7,2	58,3	8,1	7,5
XIV	C_3H_7	3	77,4	184/1	1,4905	28	60,6	8,8	6,8	60,3	8,5	7,0
XV	C_4H_9	3	40,5	187—188/1	1,4870	29	62,4	9,4	6,9	61,9	8,9	6,5
XVI	<i>изо</i> - C_4H_9	3	69,1	188—190/1	1,4865	35	61,5	9,0	6,4	61,9	8,9	6,5
XVII	C_5H_{11}	3	77,0	190/1	1,4862	35	63,1	9,2	6,7	63,4	9,2	6,1
XVIII	<i>изо</i> - C_5H_{11}	3	80,2	186—188/1	1,4855	46	63,7	9,1	5,9	63,4	9,2	6,1
XIX	C_3H_5	5	71,8	207—208/3	1,4990	—	61,5	8,7	6,4	61,9	8,9	6,5
XX	C_3H_7	5	64,5	209—210/3	1,4955	—	63,6	9,5	6,0	63,4	9,2	6,1
XXI	C_4H_9	5	79,5	200—202/1	1,4920	68	65,1	9,8	5,8	64,7	9,5	5,8
XXII	<i>изо</i> - C_4H_9	5	76,9	205—208/2	1,4895	65	64,5	9,7	5,6	64,7	9,5	5,8
XXIII	C_5H_{11}	5	73,7	206—207/1	1,4862	67	65,7	10,2	5,3	65,8	9,8	5,5
XXIV	<i>изо</i> - C_5H_{11}	5	65,3	208—210/1	1,4920	80	65,4	10,0	5,4	65,8	9,8	5,5

* d_4^{20} 1,1544.

Этерификация XIII—XXIV. 1 моль соответствующего XIII—XXIV, 5 молей абс. этанола и 0,2 моля конц. серной кислоты кипятят 5—7 час., затем отгоняют избыточный спирт, остаток выливают в 5-кратный объем ледяной воды. Маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфи-

ром. Объединенные органические слои нейтрализуют поташом, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают эфиры XXV—XXXVI (табл. 2).

Таблица 2

Замещенные уксусные эфиры

Соединение	R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	А н а л и з, %					
							найденно			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
XXV	C ₂ H ₅	3	46,0	115—117/1	1,0319	1,4560	62,4	9,2	6,2	61,9	8,9	6,5
XXVI	C ₃ H ₇	3	78,2	119—120/1	1,0335	1,4610	63,6	9,6	6,1	63,4	9,2	6,1
XXVII	C ₄ H ₉	3	80,1	133—134/1	1,0167	1,4641	64,9	9,6	6,0	64,7	9,5	5,8
XXVIII	изо-C ₄ H ₉	3	85,5	125—126/1	1,0176	1,4635	64,8	9,9	6,0	64,7	9,5	5,8
XXIX	C ₅ H ₁₁	3	82,1	141—142/1	1,0067	1,4649	65,9	10,2	5,3	65,9	9,8	5,5
XXX	изо-C ₅ H ₁₁	3	84,4	147/1	1,0067	1,4640	65,7	9,6	5,3	65,9	9,8	5,5
XXXI	C ₆ H ₅	5	54,6	151—153/3	1,0402	1,4760	64,6	9,3	5,7	64,7	9,5	5,8
XXXII	C ₃ H ₇	5	58,6	152—154/3	1,0263	1,4745	66,1	10,0	5,7	65,8	9,8	5,5
XXXIII	C ₄ H ₉	5	64,0	158—162/3	1,0155	1,4730	66,7	10,2	5,1	66,9	10,0	5,2
XXXIV	изо-C ₄ H ₉	5	55,4	135—138/1	1,0102	1,4710	67,0	10,1	5,5	66,9	10,0	5,2
XXXV	C ₅ H ₁₁	5	63,0	155—157/1	1,0039	1,4712	67,8	10,6	5,1	67,8	10,2	4,9
XXXVI	изо-C ₅ H ₁₁	5	63,3	155—156/1	1,0029	1,4725	67,6	10,1	5,2	67,8	10,2	4,9

Бромирование XXXVII—XL. К смеси 0,13 моля кислоты или эфира и 5,3 мл CHCl₃ (в случае эфира—CCl₄) при охлаждении (—10°) прикапывают 0,13 моля брома в 26,6 мл CHCl₃ (в случае эфира—CCl₄). Доводят температуру смеси до комнатной, непрореагировавший бром удаляют раствором бисульфита натрия. Органический слой промывают несколько раз водой, высушивают над сульфатом натрия, фильтруют, удаляют под уменьшенным давлением растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают XLI, XLII (табл. 3).

Таблица 3

Бромлактоны

Соединение	n	Исходное	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	А н а л и з, %			
							найденно		вычислено	
							N	Br	N	Br
XLI	3	кислота эфир	40,7 43,5	194—197/1 200/2	137 136	1,5210 1,5210	5,2 5,1	29,8 29,15	5,1	29,0
XLII	5	кислота эфир	63,0 47,9	180—185/1 206—209/3	180 180	1,5320 1,5318	4,1 4,4	26,8 27,1	4,6	26,31

ԱԼԿԻԼ-, ԱԼԼԻԼ-(2-ՕՔՍՈՊՐՈԼԻԴԻՆՈՄԵԹԻԼ)- ԵՎ ԱԼԿԻԼ-, ԱԼԼԻԼ-
(1-ՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԻԼ)ՄԱԼՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻ
ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Է. Դ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

ԱԼԿԻԼ(2-ՕՔՍՈՊՐՈԼԻԴԻՆՈՄԵԹԻԼ)-, աԼԿԻԼ(1-ՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԻԼ)ՄԱԼՈՆԱ-
ԹԹՈՒՆԵՐԻ էսթերները փոխարկվել են աԼԿԻԼ(2-ՕՔՍՈՊՐՈԼԻԴԻՆՈՄԵԹԻԼ)- և աԼ-
ԿԻԼ(1-ՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԻԼ)ՔԱԳԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ, որոնք ալնուհետև փոխարկ-
վել են համապատասխան էսթերներ:

ԱԼԼԻԼ(2-ՕՔՍՈՊՐՈԼԻԴԻՆՈՄԵԹԻԼ)-, աԼԼԻԼ(1-ՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԻԼ)ՔԱԳԱ-
ԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ և նրանց էթիլէսթերների բրոմացումից ստացվել են տեղակալ-
ված 5-բրոմ-γ-վալերալալդոններ:

SOME TRANSFORMATIONS OF ALKYL-, ALLYL- (2-OXOPYRROLIDINOMETHYL)- AND ALKYL-, ALLYL- (1-METHYLCAPROLACTYL)ESTHERS OF MALONIC ACIDS

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BUNIATIAN and M. T. DANGHIAN

Hydrolysis of the esters of alkyl-(2-oxopyrrolidinomethyl)- and al-
kyl-(methylcaprolactyl)malonic acids in basic solutions have been
studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 504 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, ХГС, 1970, 1201.
3. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 641 (1971).
4. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 1012 (1972).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

VI. СИНТЕЗ 4-СУЛЬФАНИЛАМИДОПРОИЗВОДНЫХ 5-(3-КАРБЭТОКСИ-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ

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

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

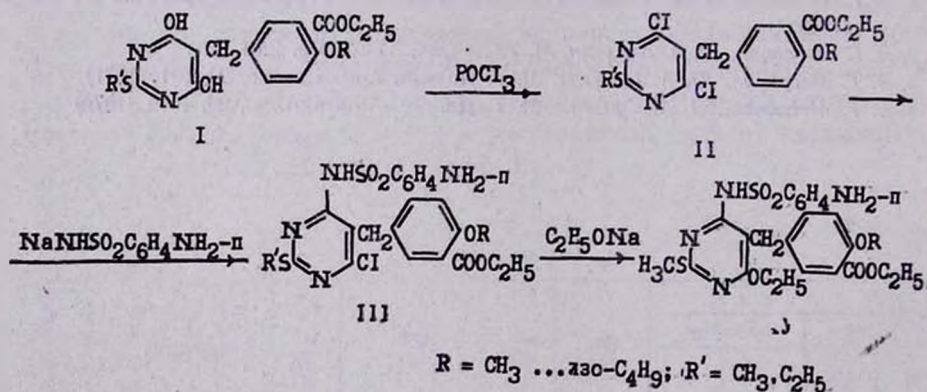
Поступило 3 XII 1974

Синтезированы 4-сульфаниламидо-6-этоксипиридин и 4-этоксипиридин-6-хлорпроизводные пири-
 дины.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В предыдущем сообщении [1] нами описан синтез некоторых 4-сульфаниламидо-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов с целью изучения гипогликемической и антибактериальной активности. Для оценки зависимости биологических свойств от структуры было интересно ввести в бензольное кольцо карбэтоксильную группу.

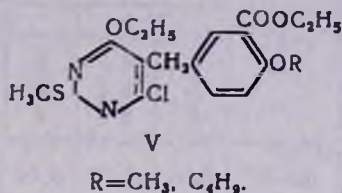
4-Сульфаниламидопиримидины III были получены нами из 4,6-диоксипиримидинов I [2] по схеме



Исследование условий реакции показало, что для синтеза III из II требуются 3-кратный избыток натрийсульфаниламида и нагревание при 120—130° в течение 2—3 час. Наличие SO₂ группы в соединениях III и IV показано поглощением при 1175—1185 и 1340—1350 см⁻¹ в ИК спектрах.

Сульфаниламидоалкоксипиримидины интересны тем, что могут обладать антибактериальными свойствами, многие из них ультрапролонгированного действия [3,4].

В продолжение исследований по замещению атомов хлора [5,6] в 4,6-дихлорпиримидинах II взаимодействием с эквимольным количеством этилата натрия получены этоксихлорпиримидины V:



Синтезированные 4-сульфамидо-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиримидины *in vitro* обладают слабым антибактериальным действием в отношении золотистого стафилококка.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в суспензии в вазелиновом масле. Хроматографирование проводилось на силуфол в системе эфир—петролейный эфир (3:1). Обнаружение пятен проводилось ультрахемоскопом УИ-1.

2-Метилтио-4,6-диокси-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиримидины (I, $R' = \text{CH}_3$). А. Получены по ранее описанному способу [2]—алкилированием йодистым метилом в метаноле в присутствии едкого кали. Б. Смесь 0,02 моля 2-мерkapто-4,6-диоксипиримидина, 25 мл 5% раствора КОН, 3,3 мл (0,025 моля) диметилсульфата оставляют при комнатной температуре на 18—20 час. Отфильтровывают осадок и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Температура плавления смеси с веществом, описанным в А, депрессии не дает.

2-Алкилтио-4,6-дихлор-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиримидины II. К 30,6 мл (0,2 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора добавляют постепенно 3,16 г (0,04 моля) пиридина, затем при перемешивании и охлаждении 0,02 моля 4,6-диоксипиримидина I. Реакционную смесь нагревают при 90—100°. Избыток хлорокиси фосфора отгоняют, остаток выливают в стакан со льдом. Через 12—15 час. кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из безводного спирта (табл. 1).

2-Алкилтио-4-сульфаниамидо-6-хлор-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиримидины (III). К 0,7 г (0,01 моля) ацетамида, нагретого до 70°, при перемешивании прибавляют смесь 0,005 моля 4,6-дихлорпиримидина II и 2,9 г (0,015 моля) натрийсульфаниамида. Температуру реакционной смеси доводят до 120—130° и нагревание продолжают в течение 2—3 час. После охлаждения прибавляют 30 мл воды и прикапыванием 1 н

соляной кислоты доводят рН до 8. Отфильтровывают и вновь подкисляют фильтрат при 5° до рН 4. Перекристаллизацию проводят из 70% спирта (табл. 2).

Таблица 1

4,6-Дихлорпиримидины II

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %						R _f
				N		H		Cl		
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	
CH ₃	CH ₃	65,2	96—97	7,26	7,23	8,04	8,28	18,66	18,32	0,60
C ₂ H ₅	CH ₃	60,3	81—82	7,21	6,97	8,13	7,98	17,97	17,68	0,75
C ₃ H ₇	CH ₃	67,7	79—80	7,04	6,74	8,05	7,71	17,36	17,09	0,83
C ₄ H ₉	CH ₃	61,1	90—91	6,64	6,52	7,19	7,46	16,87	16,53	0,79
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	63,3	60—61	6,74	6,52	7,78	7,46	16,79	16,53	0,81
CH ₃	C ₂ H ₅	51,2	77—78	7,27	6,97	8,22	7,98	17,95	17,68	0,57
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	52,5	110—111	6,43	6,74	7,52	7,71	17,31	17,09	0,66

Таблица 2

4-Сульфаниламидопиримидины III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				N		S		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	35,5	176—177	10,58	10,71	11,98	12,26	7,09	6,77
C ₂ H ₅	CH ₃	28,1	192—193	10,14	10,43	12,23	11,94	6,42	6,60
C ₃ H ₇	CH ₃	34,7	194—196	10,34	10,16	11,92	11,63	6,70	6,43
C ₄ H ₉	CH ₃	30,5	188—189	9,71	9,91	11,07	11,34	6,53	6,27
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	27,2	207—208	9,68	9,91	11,11	11,34	6,37	6,27
CH ₃	C ₂ H ₅	25,4	169—170	10,73	10,43	11,61	11,94	6,66	6,60
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	24,6	174—175	10,09	10,16	11,34	11,63	6,76	6,43

2-Метилтио-4-сульфаниламидо-6-этокси-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиримидины IV. Смесь этилата натрия, приготовленного из 0,092 г (0,004 г-ат) натрия и 20 мл безводного спирта, и 0,002 моля 4-сульфаниламидопиримидина III нагревают 80 час. Осадок отфильтровывают, отгоняют спирт и прибавляют 25 мл воды. Продукт осаждают приквашиванием 6 н соляной кислоты до рН 4 при 8—10°. Осадок перекристаллизовывают из 60% спирта. Выход IV (R=CH₃) 45,3%, т. пл. 167—168°. Найдено %: N 10,33; S 11,81. C₂₄H₂₈N₄O₆S₂. Вычислено %: N 10,52; S 12,04. Выход IV (R=изо-C₄H₉) 43,4%, т. пл. 181—183°. Найдено %: N 10,01; S 11,26. C₂₇H₃₄N₄O₆S₂. Вычислено %: N 9,74; S 11,15.

2-Метилтио-4-этокси-6-хлор-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиримидины V. К этилату натрия, приготовленному из 0,046 г (0,002 г-ат) натрия и 20 мл безводного спирта, прибавляют 0,002 моля соответствующего дихлорпиримидина II и смесь нагревают на водяной бане 1,5—2 часа. Отфильтровывают осадок, отгоняют спирт, прибавляют воду, экстрагируют эфиром и высушивают. После отгонки эфира вещество кристаллизуется. Очистку проводят перекристаллизацией из безводного спирта. Выход V ($R=CH_3$) 60,5%, т. пл. 105—106°. R_f 0,67. Найдено %: N 7,07; S 7,87; Cl 8,68. $C_{18}H_{21}N_2SO_4Cl$. Вычислено %: N 7,05; S 8,07; Cl 8,93. Выход V ($R=C_4H_9$) 61,2%, т. пл. 54—55°. R_f 0,70. Найдено %: N 6,05; S 7,02; Cl 8,26. $C_{21}H_{27}SO_4Cl$. Вычислено %: N 6,38; S 7,30; Cl 8,07.

ԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

VI. 5-(3-ԿԱՐԲԵՏՈՔՍԻ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ) ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ 4-ՍՈՒԼՖԱՆԻԼԱՄԻԴԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

4,6-Դիօքսիպիրիմիդինները տաքացնելով ֆոսֆորի օքսիդորիդի հետ պիրիդինի միջավայրում փոխարկվել են 4,6-դիքլորածանցյալների, վերջիններից և նատրիումսուլֆանիլամիդից ստացվել են 4-սուլֆանիլամիդա-6-քլորպիրիմիդիններ, որոնց, ինչպես նաև 4,6-դիքլորպիրիմիդինների տաքացումը նատրիում եթիլաթի հետ հանգեցնում է համապատասխան 4-էթօքսի-6-քլոր-և 4-սուլֆանիլամիդո-6-էթօքսիածանցյալների ստացմանը:

ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

VI. SYNTHESIS OF 4-SULPHANILAMIDO-DERIVATIVES OF 5-(3-CARBETHOXY-4-ALKOXYBENZYL)PYRIMIDINES

L. A. GRIGORIAN, M. H. KALDRIKIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying antibacterial and hypoglycemic activities, 2-alkylthio-4-sulphanilamido-6-chloro-5-(3-carbethoxy-4-alkoxybenzyl)pyrimidines were prepared from 4,6-dichloropyrimidines and were subsequently transformed into the corresponding 6-ethoxypyrimidines. 2-Methylthio-4-ethoxy-6-chloro-5-(3-carbetoxy-4-alkoxybenzyl)pyrimidines were obtained by the action of sodium ethoxide upon the 4,6-dichloro-derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, Арм. хим. ж., 26, 1020 (1973).
2. Л. А. Григорян, Р. Г. Мирзоян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 155 (1975).
3. В. А. Засосов, Т. Н. Никулина, Л. С. Блинова, В. С. Оноприенко, В. Н. Сычева, Т. Н. Соколова, К. С. Бородина, К. В. Денисова, ХФЖ, 6, 29 (1972).
4. Сб. тр. ВНИХФИ под ред. К. Ю. Новицкого, М., 1971, стр. 129.
5. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 401 (1969).
6. Л. А. Григорян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Арм. хим. ж., 27, 148 (1974).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Г. М. ПОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 VIII 1974

Изучена радикальная полимеризация 3-ВБК, ее метилового, бутилового и фенилового эфиров, амида, а также N-метил-, N-бутил- и N-фениламидов в растворе в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азонизомасляной кислоты и описаны некоторые свойства полученных полимеров. Установлено, что в ряду эфиров 3-ВБК убывание скорости полимеризации происходит в следующей последовательности: метиловый > фениловый > бутиловый, а в случае амидов—N-фениламид > N-метиламид > амид > N-бутиламид. Показано, что введение карбоксильной, карбалкоксильной и амидной группировок в положение 3 повышает температуру стеклования по сравнению с полистиролом.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Несмотря на большое число исследований в области синтеза и полимеризации производных 2- и 4-винилбензойных кислот [1], 3-винилбензойная кислота (3-ВБК) и ее производные оставались до настоящего времени почти неизученными.

В продолжение исследований по изучению влияния различных заместителей на способность к полимеризации ядернозамещенных стиролов и свойств полученных при этом полимеров нам казалось необходимым восполнить этот пробел и исследовать полимеризацию 3-ВБК и ее различных производных.

Ранее нами был осуществлен синтез 3-ВБК и ее некоторых производных [2]. В настоящей работе приводятся результаты радикальной полимеризации 3-ВБК, ее метилового, бутилового и фенилового эфиров, амида, а также N-метил-, N-бутил- и N-фениламидов. Полимеризацию упомянутых мономеров проводили в растворе в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). Выход, температура стеклования (T_g) и характеристическая вязкость ($[\eta]$) полученных при этом полимеров приведены в табл. 1. С целью сравнения реакционной способности 3-ВБК и ее производных изучение полимеризации проводили также dilatометрическим методом в одномольном растворе в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК при 80° . Полимеризацию эфиров 3-ВБК осуществляли в толуоле, а самой кислоты и ее амидов—в диметилформамиде. С целью выяснения влияния сложноэфирной и амидной группировок изучена также полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей реакций эфиров и амидов.

Таблица 1

Полимеризация 3-ВБК и ее производных в 50% растворе в диметилформамиде (ДМФ) или в толуоле (Т) в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°, продолжительность полимеризации 4 часа

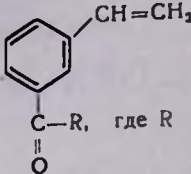
	Раствори- тель	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	T_c полимера, °C
ОН	ДМФ	78,0	0,18	182
ОСН ₃	Т	73,2	0,17	118
ОС ₂ H ₅	Т	68,6	0,13	78
ОС ₄ H ₉	Т	70,8	0,12	112
NH ₂	ДМФ	79,4	0,20	238
NHCH ₃	ДМФ	83,0	0,16	190
NHC ₂ H ₅	ДМФ	69,3	0,18	124
NHC ₄ H ₉	ДМФ	76,5	0,15	198
полистирол				88

Таблица 2

Скорость полимеризации 3-ВБК и ее производных по отношению к стиролу; температура реакции 80°

Мономер	$V \cdot 10^4$, моль/л·сек	$K \cdot 10^4$, л/моль·сек	Относитель- ная скорость
Стирол	0,290	4,102*	1,0
3-ВБК	1,190	16,802	4,09
Метилловый эфир	0,983	13,864	3,38
Бутиловый эфир	0,411	5,680	1,38
Фениловый эфир	0,800	11,283	2,74
Амид	1,100	14,450	3,52
N-Метиламид	1,633	23,032	5,61
N-Бутиламид	0,616	8,688	2,11
N-Фениламид	1,960	27,640	6,75

* Между значениями K для стирола, определенными в толуоле и диметилформамиде, особых отличий нет.

3-ВБК по сравнению со стиролом. Для количественной оценки реакционной способности мономеров были определены начальные скорости (v) при небольших глубинах превращения (до 10—12%) мономеров и вычислены эффективные константы скорости (K) полимеризации из обычного уравнения цепной полимеризации для стирольных мономеров в жидкой фазе $V = K[M][I]^{1/2}$. Результаты исследований приведены в табл. 2. На

рис. 1 представлены полученные нами кинетические кривые полимеризации изученных мономеров. При сопоставлении этих кривых видно, что как 3-ВБК, так и ее эфирные и амидные производные полимеризуются со значительно большей скоростью, чем стирол. Из данных рис. 1, а также табл. 2 видно, что в ряду эфиров 3-ВБК убывание скорости полимеризации происходит в следующей последовательности: метиловый > фениловый > бутиловый, а в случае амидов — N-фениламид > N-метиламид > амид > N-бутиламид.

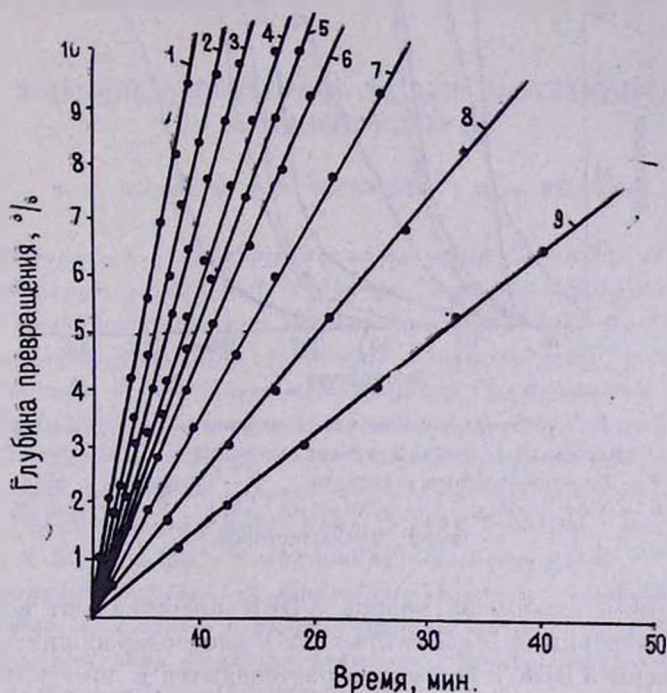


Рис. 1. Начальные скорости полимеризации 3-ВБК и ее производных при 80°. 1 — N-фениламид; 2 — N-метиламид; 3 — 3-винилбензойная кислота; 4 — амид; 5 — метиловый эфир; 6 — фениловый эфир; 7 — N-бутиламид; 8 — бутиловый эфир; 9 — стирол.

На рис. 2 представлены термомеханические кривые полученных полимеров. Данные табл. 1 и рис. 2 показывают, что у полимерных эфиров и амидов 3-ВБК с увеличением *n*-алкильного остатка T_g полимера понижается. Это объясняется тем, что удлинение хвоста звеньев в полимерной цепи приводит к уменьшению плотности упаковки сегментов макромолекул, в результате чего возможна подобная последовательность термомеханических кривых для полимеров эфиров и амидов 3-ВБК. Высокие значения T_g полимеров амидов по сравнению с эфирами могут быть объяснены сильным межмолекулярным взаимодействием, понижающим подвижность цепей макромолекул. Следует отметить, что полимеры

3-ВБК и ее амидов обладают высокой теплостойкостью по сравнению с эфирными производными. Для сравнения термомеханических свойств производных поли-3-ВБК была определена также T_c самого полистирола, полученного в тех же условиях, составляющая 88° . Отсюда следует, что введение карбоксильной, карбалкоксильной и амидной группировок в положение 3 повышает T_c по сравнению с полистиролом.

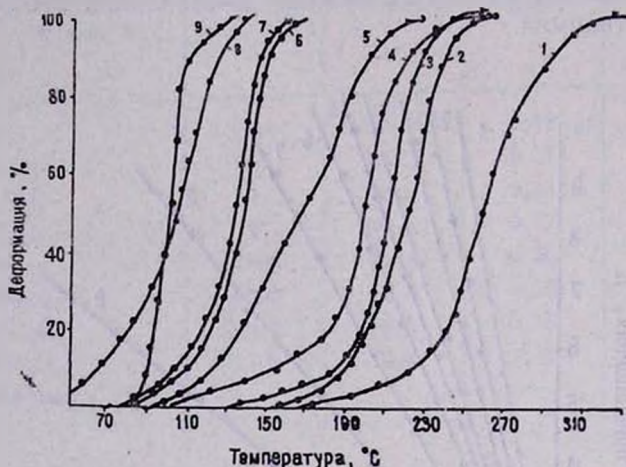


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 3-ВБК и ее производных. 1—амид; 2—N-метиламид; 3—N-фениламид; 4—3-винилбензойная кислота; 5—метилловый эфир; 6—N-бутиламид; 7—фениловый эфир; 8—бутиловый эфир; 9—полистирол.

Полученные полимеры эфиров 3-ВБК представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах. Полимеры 3-ВБК и ее амидов растворяются в диметилформамиде, диоксане и др.

Экспериментальная часть

3-ВБК и ее производные синтезировали по [2] и очищали 2-кратной перегонкой или тщательной перекристаллизацией.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в растворе в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера, инициатора и растворителя ее перед запаиванием охлаждали смесью льда и соли, продували азотом, свободным от кислорода, и откачивали в вакууме. Продувание азотом и откачивание повторяли несколько раз. Запаиваемые ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре. Образовавшиеся полимеры осаждали в случае эфиров 3-ВБК из толуольных растворов петролевым эфиром, а в случае 3-ВБК и ее амидов—из диметилформамидных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повтор-

ного осаждения сушили при 54° в вакууме до постоянного веса. Измерение скорости полимеризации проводили в dilatометрах с калиброванными капиллярами, как описано ранее [3]. Тс полученных полимеров определяли на приборе Цетлина и сотр. [4] экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс. При определении Тс прилагаемая нагрузка была равной 0,34 кг/см². Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20°, для растворов полимеров эфиров 3-ВБК—в толуоле, а для 3-ВБК и ее амидов—в диметилформамиде.

3-ՎԻՆԻԼԲԵՆՉՈՒՎԱՆ ԹԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Բ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՑՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-վինիլբենզոական թթվի (3-ՎԲԹ), մեթիլ, բուտիլ և ֆենիլ էսթերների, ինչպես նաև N-մեթիլ-, N-բուտիլ և ֆենիլամիդների ապակալային պոլիմերացումը, որը տարվել է լուծույթում 0,5 մոլ % (ըստ մոնոմերի) ազոիզոպրապաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ: Նպատակ ունենալով համեմատել 4-ՎԲԹ և նրա ածանցյալների հարաբերական ռեակցիոնունակությունը նրանց պոլիմերացումն ուսումնասիրված է դիատոմետրիկ եղանակով 5.10⁻³ մոլ. նշված ինիցիատորի ներկայությամբ 80°-ում: Յուրյ է տրված, որ 3-ՎԲԹ էսթերների շարքում պոլիմերացման արագությունը նվազում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ մեթիլ > ֆենիլ > բուտիլ, իսկ ամիդների դեպքում՝ N-ֆենիլ-ամիդ > N-մեթիլամիդ > N-բուտիլամիդ: Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների ջերմամեխանիկական հատկությունները և յուրյ է տրված, որ ստիրոլի 3-դիրքում կարբոքսիլային, կարբալդեքսիլային և ամիդային խմբավորներ մտցնելիս մեծանում է նրանց ապակեցման ջերմաստիճանը՝ պոլիստիրոլի համեմատությամբ:

POLYMERIZATION OF 3-VINYLBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

G. M. POGOSSIAN, T. G. KARAPETIAN and S. G. MATSUYAN

The polymerization of 3-vinylbenzoic acid and its methyl, butyl, phenyl esters, the amide and also N-methyl, N-butyl, N-phenylamides have been studied in a 0.5 mol percent azoizobutyric acid solution and the properties of the polymers have been described. It has been shown, that the rate of polymerization decreases according to the following order methyl > phenyl > butyl and N-phenylamide > N-methylamide > amide > N-butylamide. Introduction of carboxylic, carbaokxylic or amide groups in position 3-increases the glass temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 139 (1970); Высокомол. соед., 12Б, 463 (1970); 13Б, 228 (1971); Арм. хим. ж., 24, 816 (1971); С. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc., 67, 2250 (1945); 68, 2106 (1946); Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 760; Н. В. Андрова, К. К. Хоменкова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, ЖОХ 32, 2267 (1962); 34, 1545 (1964); сб. Карбоцепные высококомол. соед. Изд. АН СССР, 1963, стр. 195; Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян, Г. С. Колесников, Изв. АН Арм. ССР, 18, 418, 421 (1965); Высокомол. соед., 7Б, 707, 828 (1965); 9Б, 218 (1967).
2. Г. М. Погосян, С. Г. Григорян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 25, 527 (1972).
3. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацюян, Высокомол. соед., 12Б, 463 (1970).
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

I. ОМЫЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

Э. Б. САФАРЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН и А. Г. САЯДЯН

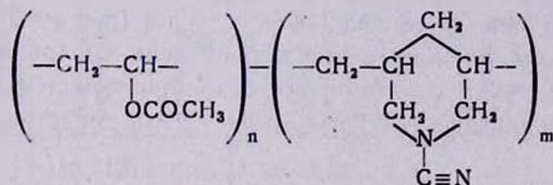
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 III 1974

Изучено химическое превращение спиртового раствора сополимера винилацетат-диаллилцианамид, содержащего от 3 до 12% цианопиперидиновых звеньев в присутствии кислого и щелочного катализатора. Показано, что в выбранных условиях в первом случае превращению подвергаются ацетатные и цианогруппы, и в результате образуется водорастворимый модифицированный поливиниловый спирт (МПВС), содержащий в полимерной цепи пиперидиновые кольца. Во втором случае цианогруппы практически не подвергаются химическому превращению. В результате получается не растворимый в воде МПВС, содержащий в полимерной цепи цианопиперидиновые звенья.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее было показано, что при совместной радикальной полимеризации винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ) в растворе и эмульсии в результате внутримолекулярной циклизации ДАЦ образуется полимер следующего общего строения [1,2]:

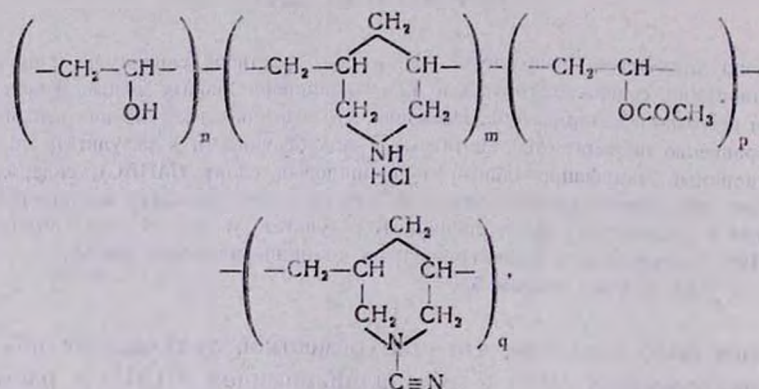


Высокие физико-химические свойства этого полимера [3] по сравнению с поливинилацетатом (ПВА), с одной стороны, и разработанный простой технологический способ получения ДАЦ [4], с другой, являются реальными предпосылками организации промышленного синтеза этого сополимера.

В этой связи полимераналогичные превращения сополимера ВА-ДАЦ приобретают практический интерес, тем более, что наличие в полимере двух реакционноспособных групп (ацетатной и циано) позволяет получить более разнообразные полимераналоги, чем в случае ПВА.

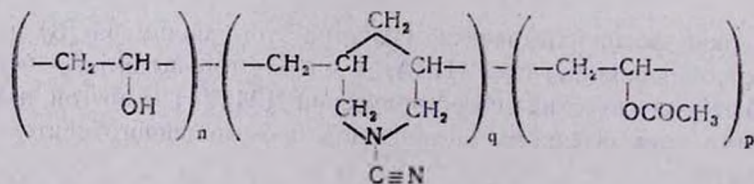
В настоящей работе изучено превращение сополимера ВА-ДАЦ в растворе метилового спирта в присутствии каталитических количеств HCl и NaOH [5]. Как известно, превращение ПВА в этих условиях приводит к образованию поливинилового спирта (ПВС). С другой стороны, было показано, что циклический гомополимер ДАЦ под действием серной кислоты в результате гидролиза цианогруппы с последующей декарбонизацией превращается в циклический полидиаллиламин [3]. Как показали наши контрольные опыты, циклический ПДАЦ в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств NaOH даже при длительном нагревании не претерпевает каких-либо изменений. Все это позволяло предположить, что превращение сополимера ВА-ДАЦ в кислой и щелочной среде приведет к полимераналогам различного строения.

В присутствии кислого катализатора следовало ожидать образования полимера следующего общего строения:



где соотношение $m:p:q$ будет зависеть от содержания q -звеньев в исходном полимере и глубины превращения ацетатных и цианогрупп. При глубокой степени превращения этих групп (p и $q \approx 0$) должен образоваться ПВС, содержащий в полимерной цепи пиперидиновые кольца.

Ожидаемое строение полимераналога, образующегося при щелочном превращении сополимера ВА-ДАЦ, может быть представлено в следующем виде:



При полном омылении ацетатных групп ($p=0$) должен получаться ПВС, содержащий в полимерной цепи цианпиперидиновые звенья. Правильность этих предположений подтверждена экспериментально.

Экспериментальная часть

Сополимер ВА-ДАЦ получали совместной полимеризацией ВА и ДАЦ в эмульсионной системе [2]. Полимер выделяли осаждением с последующей промывкой обессоленной водой и сушкой в вакууме. Для химического превращения использовали сополимер, содержащий от 3 до 12% (весовых) цианпиперидиновых звеньев. Пробы одного и того же образца полимера подвергали превращению в кислой и щелочной среде. В каждом опыте брались 10 г сополимера, 114 мл метилового спирта. В случае кислотного превращения к смеси добавляли 4,85 мл 36% соляной кислоты, а при щелочном—1,2 мл 5% раствора NaOH в метаноле. Опыты проводили при 45° в трехтубусной колбе, снабженной мешалкой. При щелочном превращении, спустя 15—20 мин. после загрузки метанольного раствора щелочи, наблюдалось выделение мелкодисперсного осадка, при кислотном же —осадок выделялся лишь через 10—11 час. после загрузки кислоты. При щелочном превращении продолжительность процесса составляла 6—7 час, при кислотном—13—15 час. По окончании процесса осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали метанолом и высушивали в вакууме. Полученные полимераналоги представляют собой мелкодисперсные порошки бледно-желтого или слабо кремового цвета. Выход полимеров составлял в среднем 90%. Результаты анализов приведены в таблице.

Таблица

Характеристические данные исходных и модифицированных сополимеров

№ опыта	Сополимер ВА—ДАЦ				МПВС щелочного превращения „а“			МПВС кислотного превращения „б“			
	содержание азота, вес. %	содержание цианпиперидин. звеньев, вес. %	температура размягчения, °С	удельная вязкость 0,5% р-ра	содержание азота, вес. %	содержание цианпиперидин. звеньев, вес. %	содержание ацетатных групп, вес. %	содержание азота, вес. %	содержание цианпиперидиновых колец в виде X. Г., вес. %	содержание ацетатных групп, вес. %	удельная вязкость 0,5% р-ра
1а	0,70	3,05	115—120	0,65	1,28	5,58	2,3	0,65	6,2	2,0	0,69
1б											
2а	1,15	5,05	110—125	0,68	2,10	9,18	2,8	1,10	10,6	2,4	0,78
2б											
3а	1,62	7,10	125—130	0,62	2,95	12,87	2,1	1,40	13,4	2,7	0,65
3б											
4а	2,26	9,90	145—155	0,70	4,00	17,45	2,4	2,08	20,0	2,2	0,63
4б											
5а	2,76	12,10	130—135	0,51	4,95	21,80	3,0	2,40	22,8	2,86	0,56
5б											

Все образцы МПВС, полученные кислотным превращением сополимера ВА-ДАЦ, хорошо растворимы в воде. После обработки щелочью они становятся нерастворимыми.

Образцы МПВС щелочного превращения в воде не растворимы. Исключение составляет только образец, полученный в опыте Ia, который с трудом растворяется в воде при долгом нагревании. Остальные образцы лишь набухали в воде, причем с увеличением содержания цианпиперидиновых звеньев в полимере степень набухания уменьшается. В подкисленной воде эти образцы при нагревании постепенно растворялись, очевидно, вследствие гидролиза цианогрупп. Образцы МПВС не плавятся. Выше $250-260^\circ$ они подвергаются разложению, а кристаллические фазы начинают плавиться при $270-310^\circ$. Температура стеклования полученных образцов находится в пределах $70-80^\circ$.

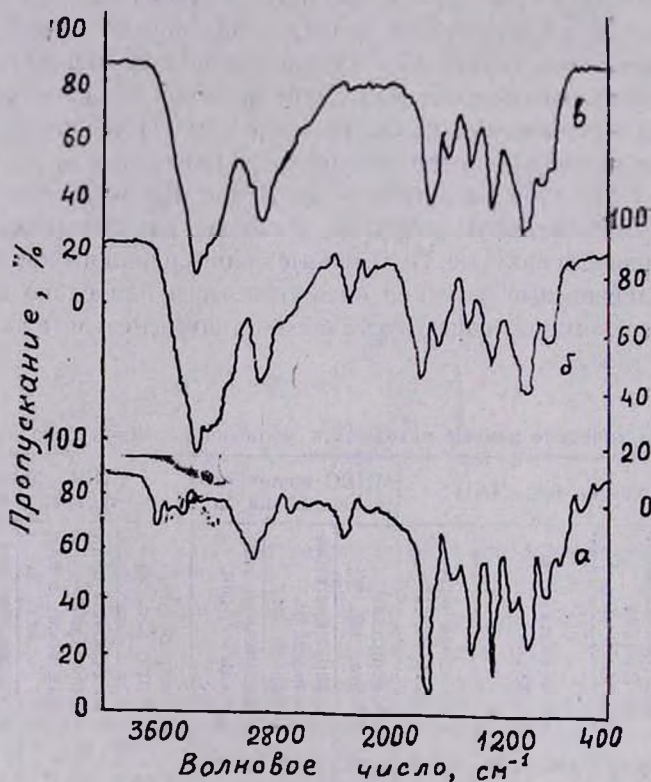


Рис.

На рисунке приведены ИК спектры исходного сополимера, МПВС щелочного и МПВС кислотного превращения. Частоты, характеризующие нитрильные группы ($2200-2250\text{ см}^{-1}$), четко выражены на спектрах «а» и «б», а на «в» они отсутствуют.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՂ
ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄՆԵՐ

1. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՕՃԱՌԱՑՈՒՄԸ
ՍՊԻՐՏԱՑԻՆ ՄԻՋԱՎԱՏՐՈՒՄ

Է. Բ. ՍԱԳԱՐՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՏԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատ-դիալիլցիանամիդ սոպոլիմերի օճառացումը թթվային և հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ սպիրտում, որը պարունակում է 3—12% նիտրիլպիպերիդինային օղակներ: Ցույց է տրված, որ ընտրված պայմաններում, թթուների ներկայությամբ օճառացվում են և ացետատային և նիտրիլ խմբերը, արդյունքում ստացվում է ջրում լուծելի մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտ, որը պոլիմերային շղթայում պարունակում է պիպերիդինային օղակներ: Հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ նիտրիլ խմբերը պրակտիկորեն չեն օճառացվում և ստացվում է ջրում անլուծելի մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտ, որը պոլիմերային շղթայում պարունակում է նիտրիլպիպերիդինային օղակներ:

THE POLYMERIC TRANSFORMATION OF VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE COPOLYMER

1. THE ALCOHOLYSIS OF VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE COPOLYMER IN ALCOHOLIC MEDIUM

E. B. SAFARIAN, G. P. HOVHANNISSIAN and. H. G. SAYADIAN

The alcoholysis of vinylacetate-diallylcianamide copolymer catalysed by bases and mineral acids has been studied. It has been shown that in the presence of a base, under certain conditions only acetic groups are alcoholised and water insoluble modified polyvinyl alcohol is formed which contains nitril-piperidine groups.

In acetic medium the acetic and nitrile groups are alcoholised and a water soluble modified polyvinyl alcohol is formed, which contains only piperidine groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 12, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим., ж., 6, 528 (1969).
3. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, ВМС, 6, 854 (1963).
4. Д. А. Симонян, А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Авт. свид., 278681, 3, VII (1970).
5. А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, Авт. свид., 425924; Бюлл. изобр., № 16 (1974).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.822.3+543.51+541.63

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ
4-ПИПЕРИДОЛОВ

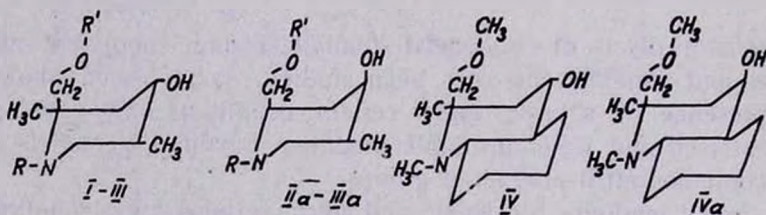
Р. Г. МИРЗОЯН, Р. С. ВАРТАНЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

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

Поступило 5 V 1974

С целью подтверждения строения стереоизомерных 2,5-диметил-2-алкоксиметил-4-пиперидинов и 2-метил-2-метоксиметилдекагидрохинолина-4 осуществлено их селективное гидрирование в соответствующие пиперидолы-4, строение которых было подтверждено методом ИК спектроскопии. В настоящей работе предпринята попытка идентификации полученных спиртов методом масс-спектрометрии.

Были изучены масс-спектры следующих стереоизомерных спиртов:



I. $R = H, R' = CH_3$;

II. $R = R' = CH_3$

III. $R = CH_3, R' = C_2H_5$; III α . $R = CH_3, R' = C_2H_5$;

Масс-спектры (табл.) сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре напуска 40—60° и энергии ионизирующих электронов 30 эв.

В масс-спектрах всех изученных соединений пики молекулярных ионов отсутствуют. Самый интенсивный пик в спектрах I—III и IIa, IIIa отвечает иону $(M-CH_2OCH_3)^+$ (а), который далее распадается с образованием ионов $(a-H_2O)^+$ б, в и г. Образование последнего связано с α -

разрывом двух С—С- связей с миграцией одного атома водорода к нейтральному фрагменту.

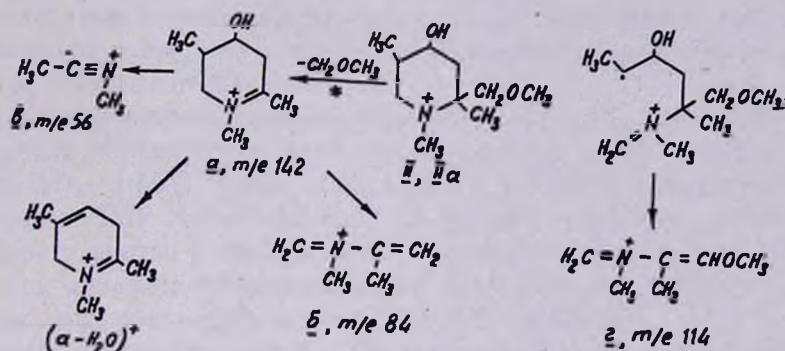
На основании закономерностей фрагментации циклических аминов [1,4] представлена принципиальная схема распада 4-пиперидолов (II, IIa).

Таблица

Масс-спектры 4-пиперидолов I—III, IIa—IIIa

Соединения	М а с с - с п е к т р ы
I	128 (100)*, 127 (25), 110 (28), 100 (7), 71 (8), 70 (65), 69 (10), 42 (23), 41 (17)
II	142 (100), 141 (23), 124 (27), 114 (10), 84 (38), 56 (21), 55 (11)
IIa	142 (100), 141 (20), 124 (33), 114 (2), 84 (28), 71 (6), 70 (4), 56 (20), 55 (10)
III	142 (100), 141 (8), 128 (8), 124 (28), 84 (24), 71 (4), 70 (2), 56 (13), 55 (5)
IIIa	142 (100), 141 (6), 128 (4), 124 (27), 84 (20), 71 (5), 70 (5), 56 (10), 55 (5)

Цифры в скобках означают интенсивность ионов в % от интенсивности максимального пика, а перед скобками — массу ионов.



Сдвиг пика иона g на 14 м. е. в сторону больших массовых чисел при переходе от I к II и на 28 м. е. от I к III указывает на наличие в ионе g как атома азота, так и алкоксиметиленовой группы. Таким образом, масс-спектры изученных соединений достаточно характерны и позволяют на основании вышеуказанных закономерностей фрагментаций установить структуры соединений I—III и IIa, IIIa при отсутствии в их спектрах молекулярного иона.

Масс-спектры стереоизомеров II, III и IIa, IIIa не отличаются, что можно объяснить незначительной энергетической разницей между ними. Однако в случае стереоизомеров IV и IVa масс-спектры существенно отличаются.

При аксиальном расположении OH группы (соед. IVa) в масс-спектре присутствует достаточно интенсивный (около 5% от макси-

мального) пик иона $(M-H_2O)^+$, который при экваториальном расположении ОН группы (соед. IV) отсутствует.

Кроме того, масс-спектры IV и IVa отличаются и по относительной интенсивности некоторых пиков.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. Duffield, H. Budziklewicz, D. H. Williams, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 87, 810 (1965).
2. L. W. Daash, J. Phys. Chem., 69, 3190 (1965).
3. Г. Будзикевич, И. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Изд. «Мир», 1966, стр. 125.
4. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Ключев, С. Б. Никитина, А. И. Виноградова, ЖОрХ, 1, 371 (1971).

ПОЛУЧЕНИЕ ФЛУОРЕНА И ИНДЕНА ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ БЕНЗГИДРОЛА И ФЕНИЛВИНИЛКАРБИНОЛА ПЯТИОКИСЬЮ ФОСФОРА

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 IX 1974

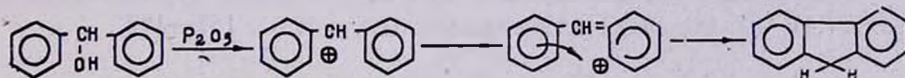
Ранее [1] было показано, что дегидратация трихлор(бром)метил-арилкарбинолов пятиокисью фосфора сопровождается изомеризацией с образованием α,β -трихлор(бром)стиролов.

В продолжение этих исследований реакция дегидратационной изомеризации фосфорным ангидридом распространена нами на системы, не обладающие потенциальными мигрирующими группами, в качестве таких выбраны бензгидрол и фенилвинилкарбинол.

В литературе отсутствуют данные о дегидратации бензгидрола, кроме упоминания о том, что в присутствии хлористого алюминия он дает продукты, отличные от флуорена [2].

Когда оформлялась настоящая работа, появились два сообщения, посвященные дегидратации арилвинилкарбинолов [3,4] кислотой Ола ($\text{FSO}_3\text{H}-\text{SO}_2$) и 96% H_2SO_4 , приводящей к соответствующим инденам [3]. Методом ПМР строго доказано, что реакция протекает с переносом карбониевого центра с последующей циклизацией. Изучена также дегидратация арилметилвинилкарбинолов гидробромидом анилина [4] и выделены лишь 2-арилбутадienes с 20—30% выходами.

В настоящей работе дегидратацией бензгидрола пятиокисью фосфора получен флуорен, однако близкие точки кипения бензгидрола (297°) и флуорена (295°) делают невозможным их разделение обычной перегонкой. Не удалось их разделить и перекристаллизацией. Состав смеси в весовых % определен методом ГЖХ. Дегидратация-циклизация бензгидрола нам представляется протекающей по схеме



В пользу такой схемы говорит тот факт, что при использовании бензола в качестве растворителя в хроматограмме продуктов реакции появляется третий пик, идентифицированный как трифенилметан.

Дегидратация бензгидрола протекает труднее по сравнению с тригалометиларилкарбинолами—в условиях полного реагирования последних 40% бензгидрол остается без изменений. Это явление, видимо, объясняется некопланарностью ароматических ядер, поскольку в тех же условиях из фенилвинилкарбинола образуются инден и полиинден с почти количественными суммарными выходами. Получение чистого индена затруднено вследствие образования фосфорной кислоты, способствующей его полимеризации [5].

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы исходных и полученных веществ выполнены на приборе ЛХМ-7А, детектор—катарометр по теплопроводности, жидкая фаза апиезон-Л 15% на хроматоне N—AW, размеры колонки 3000,4 мм (сталь), термостатирование 230—250°, скорость газа-носителя He 70 мл/мин. Идентификация продуктов реакций осуществлена методом добавок чистых образцов. Исходный бензгидрол (хром. ч. 100%) синтезирован по [6], фенилвинилкарбинол (99,0%) по [7], образец флуорена (99,9%) по [8].

Дегидратация-циклизация бензгидрола. Получение флуорена. Смесь 24 г (0,12 моля) бензгидрола и 24,7 г (0,18 моля) фосфорного ангидрида перегнана под вакуумом водоструйного насоса, кристаллы отделены. Состав смеси флуорен: бензгидрол (в вес. %) составляет 60:40. Других продуктов не обнаружено (ГЖХ).

Реакция проводилась и в бензоле (70 мл) кипячением с обратным холодильником 7 час. Бензольный раствор фильтровался, освобождался от смолы промыванием водой, бензолом и сушился над $MgSO_4$. Кроме флуорена, образуется и трифенилметан. Флуорен: бензгидрол: трифенилметан, 59:28:13, по ГЖХ.

Дегидратация-циклизация фенилвинилкарбинола. Получение индена. Смесь 18 г (0,13 моля) фенилвинилкарбинола и 24,7 г (0,18 моля) фосфорного ангидрида перегнана под вакуумом водоструйного насоса при температуре бани 30°. Реакция экзотермична. Остаток в колбе растворен в воде, экстрагирован бензолом и высушен над $MgSO_4$. После отгонки растворителя вторичной перегонкой выделен инден, часть которого быстро полимеризуется в резинообразную массу. Выход количественный (15 г). Т. кип. 175—178°/680 мм, n_D^{20} 1,5700 [5].

Полученный продукт окислен водным раствором перманганата калия (1:4) [9], выделена фталевая кислота с т. пл. 187—190°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, М. Т. Дангян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 25, 81 (1972).
2. D. Vorländer, A. Pritzsche, Ber., 46, 1793 (1913); R. T. Arnold, W. E. Parham, R. M. Dodson, J. Am. Chem. Soc., 71, 2439 (1949); H. I. Richter, Org. Syn., coll. vol., 4, 482 (1963).

3. Ch. U. Pittman, W. G. Miller, J. Am. Chem. Soc., 95, 2947 (1973).
4. Р. Р. Костиков, А. П. Молчанов, К. А. Оглоблин, ЖОрХ, 9, 2451 (1973).
5. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. 2, 1949, стр. 355.
6. Синтезы орг. преп., ИЛ, М., т. 2, 1949, стр. 82.
7. Klages, Klenk, Ber., 39, 2553 (1906).
8. Ч. Толос, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, М., 1949, стр. 117.
9. В. В. Некрасов, Руководство к малому практикуму по органической химии, Изд. «Химия», Л., 1964, стр. 246.

УДК 542.91+547.811

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛБУТЕН-1-ОЛА-4 АЦЕТАЛЯМИ

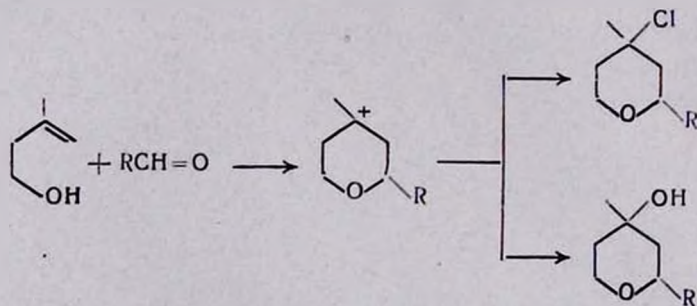
А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и Р. С. МКРТЧЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

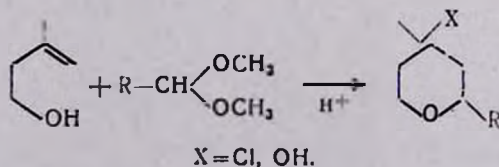
Поступило 28 X 1974

Известно, что циклоалкилирование аллилкарбинолов является общим методом получения производных тетрагидропирана [1,2]. Несмотря на исключительную доступность 2-метилбутен-1-ола-4, реакция его с альдегидами оставалась мало изученной.

В настоящем сообщении показано, что этот карбинол под влиянием кислых катализаторов с альдегидами образует производные тетрагидропирана. Так, хлоралкилирование приводит к 4-хлортетрагидропиранам, а применение серной, хлорной и фосфорной кислот—к тетрагидропиранолам согласно схеме



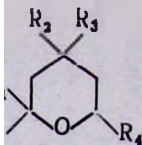
Однако, как известно, альдегиды, применяемые в этой реакции, при стоянии или под влиянием кислот легко дают побочные продукты. Чтобы предотвратить нежелательные реакции мы провели циклоалкилирование с ацетальми. Было показано, что при этом с хорошими выходами получаются производные тетрагидропирана.



Этот путь синтеза производных тетрагидропирана имеет определенное преимущество, т. к. многие альдегиды более доступны в виде ацеталей [3].

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.
H*	H	CH ₃	Cl	C ₃ H ₇	55,1	80—82/15
H	H	CH ₃	Cl	C ₃ H ₇	50,9	80/10
H*	H	CH ₃	Cl	CH ₃	53,8	58/12
H	H	CH ₃	Cl	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	43,1	76/12
H	H	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	56,9	80/12
CH ₃ *	CH ₃	H	Cl	CH ₃	53,1	63/16
H	H	CH ₃	Cl	C ₆ H ₅	53,8	140/14
H*	H	CH ₃	Cl	C ₆ H ₅	49,5	120/14
H	H	CH ₃	Cl	(CH ₂) ₅	48,5	125/14
H*	H	CH ₃	Cl	<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	53,1	79/13
H	H	CH ₃	OH	(CH ₂) ₅	48,7	112/12
H	H	CH ₃	OH	C ₃ H ₇	51,9	107/13

Таблица



d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %					
		С		Н		N	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
0,9805	1,4536	—	—	—	—	—	—
0,9819	1,4531	61,18	61,18	9,53	9,63	19,85	20,11
1,0293	1,4538 [1]						
0,9986	1,4589	61,32	61,18	9,25	9,63	19,91	20,11
1,0042	1,4580	59,32	59,07	9,43	9,23	21,38	21,84
1,0153	1,4503 [1]						
1,1203	1,5302	68,33	68,40	6,95	7,13	16,45	16,78
1,1199	1,5295	—	—	—	—	—	—
1,0620	1,4998	65,41	65,18	9,59	9,38	17,08	17,53
1,0004	1,4583 [1]						
0,9551	1,4871	71,52	71,73	10,99	10,86		
0,9554	1,4570	68,52	68,35	11,70	11,39		
0,9624	1,4600	68,54	68,35	11,40	11,39		
0,9631	1,4575	65,01	64,61	10,53	10,76		
0,9593	1,4558	66,78	66,66	10,98	11,11		

Идентичность соединений, полученных разными способами, доказана сравнением физико-химических констант и ГЖХ образцов соединений, полученных из ацеталей и соответствующих альдегидов.

Экспериментальная часть

Хроматографирование проводили на колонке длиной 3 м с 3% трицианэтоксипропана, нанесенного на целит 545, при 100 и 150°.

4-Хлортетрагидропираны. В охлаждаемый ледяной водой раствор 0,1 моля 2-метилбутен-1-ола-4- и 0,1 моля альдегида (ацеталь) в 25 мл хлороформа при перемешивании медленно пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 6 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, промывали раствором поташа и водой до нейтральной реакции. Эфирный экстракт высушивали и разгоняли в вакууме.

Тетрагидропиран-4-олы. Смесь 0,1 моля 2-метилбутен-1-ола-4, 0,1 моля альдегида (ацеталь), 10 мл 20% серной (или фосфорной, хлорной) кислоты перемешивали при комнатной температуре 8 час., затем экстрагировали эфиром, нейтрализовали 50% раствором поташа, промывали водой. Эфирный экстракт высушивали и разгоняли в вакууме.

Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Казарян, А. А. Геворкян, Ш. О. Бадянян, А. С. Аракелян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 27, 35 (1974).
2. E. Hanschke, Ber., 88, 1053 (1955).
3. Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 11, ГХИ, 1962, стр. 231.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Թուղյան Հ. Գ., Մանրաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — <i>Ռեադենաների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը մեթանի օքսիդացման վրա՝ աղիաբառ սեղմման պայմաններում</i>	443
Սոդոմոնյան Բ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Թումազյան Ա. Հ. — <i>Բենզոլի պերօքսիդատիլթանոլամին համակարգով հարուցված մեթիլմետակրիլատի և ստիրոլի պոլիմերման կինետիկան մասնաշաղկապ</i>	451
Թորոսյան Կ. Ա., Ոսկանյան Է. Ս., Սկրյան Գ. Մ., Կարապետյան Ն. Գ. — <i>Պոլիմերների բիմիական փոխարկումներ</i> III. <i>Մի քանի ֆակտորների ազդեցության ուսումնասիրությունը ընդհանուր և սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի մոլեկուլային կշռի վրա</i>	456

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Թումայան Վ. Մ., Սարգսյան Ա. Ա., Շապուրցիկովա Գ. Ն. — <i>Խիտայի բույսերի և սսկու ռեակցիայի ուսումնասիրություն</i> IV.	461
--	-----

Օրգանական բիմիա

Բուսյանյան Շ. Հ., Ջոբախյան Ժ. Ա., Խուրդյան Գ. Գ., Ոսկանյան Մ. Գ. — <i>Հազեցած միացությունների ռեակցիաներ</i> XXXV. <i>Իզոպրոպենիլացետիլենային հալոգենիդների աղիտիվ ղեհալոգիմերիզացիան՝ պղնձի միաբանք հալոգենիդի և պղնձի փոշու առկայությամբ</i>	467
Մարտիրոսյան Գ. Թ., Հասարայան Լ. Վ., Սոխիկյան Ի. Գ. — <i>α-Մեթիլստիրոլի ամինացումը առաջնային և երկրորդային ամիններով</i>	472
Ղազարյան Հ. Բ., Հասարայան Լ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — <i>α-Մեթիլստիրոլի փոխազդեցությունը N-ալկիլիմինների հետ</i>	477
Մեսրոպյան Է. Գ., Բունիարյան Յու. Ա., Դանդյան Մ. Տ. — <i>Ալիլ-, ալլիլ(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- և ալկիլ-, ալլիլ(1-մեթիլկապրոպիլ)մալոնաթթուների էսթերների մի քանի փոխարկումներ</i>	482
Դրվագարյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հարյան Հ. Ա. — <i>Արիսուլֆոնաթթուների ածանցյալներ</i> VI. <i>3-(3-կարբեթթու-4-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների 4-սուլֆանիլամիդածանցյալների սինթեզ</i>	486
Պողոսյան Գ. Մ., Կարապետյան Թ. Գ., Մացոյան Ա. Գ. — <i>3-Վինիլբենզոհալթթվի և նրա ածանցյալների պոլիմերացումը</i>	491
Ստֆարյան Է. Բ., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Սայադյան Հ. Գ. — <i>Վինիլացետա-գիալլիցիտանամիլ սուպրիմների պոլիմերանալոգ վերափոխումներ</i> I. <i>Վինիլացետա-գիալլիցիտանամիլ սուպրիմների օճառացումը սպիրտային միջավայրում</i>	497

Կարճ հաղորդումներ

Մկրտչյան Ռ. Հ., Վարդանյան Ռ. Ս., Կուչերով Վ. Ֆ. — <i>Մի քանի ստերոիդներ 4-պիպերիդոլների մասս-սպեկտրները</i>	502
Ղուկասյան Ա. Հ., Շահնազարյան Գ. Մ. — <i>Ֆուլուրենի և ինդենի հալոգենացումը և ֆենիլմեթիլմալոնիլ ֆոսֆորի պենտաօքսիդով ղեհիզրատացիոն ցիկլացումից</i>	505
Դևոբյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Մկրտչյան Ռ. Ս. — <i>2-Մեթիլ-4-բուտեն-1-օլիցիկլոալկիլացումը ացետալներով</i>	508

Общая и физическая химия

<i>Торчян Г. Г., Мантян А. А., Налбандян А. Б.</i> — Влияние концентрации реагентов на реакцию окисления метана в условиях адиабатического сжатия	443
<i>Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Тумагян А. Г.</i> — Кинетика полимеризации метилметакрилата и стирола в массе, инициированной системой перекись бензоила—триэтанолламин	451
<i>Торосян К. А., Восканян Э. С., Мкрян Г. М., Карапетян Н. Г.</i> — Химические превращения полимеров. III. Исследование влияния некоторых факторов на молекулярный вес хлорированного синтетического изопренового каучука	456

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Тараян В. М., Саркисян А. А., Шапошникова Г. Н.</i> — К применению тно-пирролдона в аналитической химии. IV. Исследование реакции тно-пирролдона с золотом	461
---	-----

Органическая химия

<i>Баданян Ш. О., Чобанян Ж. А., Худоян Г. Г., Восканян М. Г.</i> — Реакции непредельных соединений. XXIV. Аддитивная дегалодимеризация изопропенилацетиленовых галогенидов в присутствии одноклористой и порошкообразной меди	467
<i>Мартirosян Г. Т., Асратян Л. В., Сохикян И. Г.</i> — Амнирование α -метилстирола первичными и вторичными аминами	472
<i>Казарян А. Ц., Асратян Л. В., Мартirosян Г. Т.</i> — О взаимодействии α -метилстирола с N-алкиламидами	477
<i>Месропян Э. Г., Буянтян Ю. А., Дангян М. Т.</i> — О некоторых превращениях алкил-, аллил(2-оксопирролидинометил)- и алкил-, аллил(1-метилкапролактил)малоновых эфиров	482
<i>Григорян Л. А., Калдрикян М. А., Ароян А. А.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. VI. Синтез 4-сульфаниламидопроизводных 5-(3-карбэтоксиг-4-алкоксибензил)пиримидинов	486
<i>Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Мацюян С. Г.</i> — Полимеризация 3-винилбензойной кислоты и ее производных	491
<i>Сафарян Э. Б., Оганесян Г. П., Саядян А. Г.</i> — Полимераналогичные превращения сополимера винилацетат—диаллилцианамид. I. Омыление сополимера винилацетат—диаллилцианамид в спиртовом растворе	497

Краткие сообщения

<i>Мирзоян Р. Г., Вартанян Р. С., Кучеров В. Ф.</i> — Масс-спектры некоторых стереоизомерных 4-пиперидолов	502
<i>Лукасян А. О., Шахназарян Г. М.</i> — Получение флуорена и индена дегидратационной циклизацией бензгидрола и фенилвинилкарбинола пятиокисью фосфора	505
<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Мкртчян Р. С.</i> — Циклоалкилирование 2-метилбутен-1-ола-4 ацетальми	508

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Torchian H. G., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.</i> — The Influence of the Concentration of Reagents on the Oxidation of Methane Under Adiabatic Compression Conditions	443
<i>Soghomonian B. M., Beylerian N. M., Tumaghtian A. H.</i> — Kinetics of Methylmethacrylate and Styrene Bulk Polymerization, Initiated by Benzoyl Peroxide-Triethanol Amine System	451
<i>Torossian K. A., Voskanian E. S., Mkrtian G. M., Karapetian N. G.</i> — Chemical Transformations of Polymers. III. The Influence of Certain Factors on the Molecular Weight of Chlorinated Synthetic Isoprene Rubber	456

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Tarayan V. M., Sarkissian A. A., Shaposhnicova G. N.</i> — A Study of the Reaction between Thiopirrolidone and Gold. IV.	461
---	-----

Organic Chemistry

<i>Badanian Sh. H., Chobanian Zh. A., Khudoyan G. G., Voskanian M. G.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXIV. The Additive Dehalodimerization of Isopropenyl Acetylenic Halides in the Presence of Copper Chloride and Copper Powder	467
<i>Martirosian G. T., Hasratian L. V., Sokhtikian I. G.</i> — The Amination of α -Methylstyrene with Primary and Secondary Amines	472
<i>Kazarian H. C., Hasratian L. V., Martirosian G. T.</i> — On the Reaction of α -Methylstyrene with N-Alkylamines	477
<i>Mesrobian E. G., Buntatian Yu. A., Danghtian M. T.</i> — Some Transformations of Alkyl-, Allyl-(2-oxopyrrolidinomethyl)- and Alkyl-, Allyl-(1-methylcaprolactyl)esters of Malonic Acids	482
<i>Grigorian L. A., Kaldrtkian M. H., Haroyan H. A.</i> — Arylsulphonic Acid Derivatives. VI. Synthesis of 4-Sulphanilamido-derivatives of 5-(3-Carboethoxy-4-alkoxybenzyl)pyrimidines	486
<i>Poghossian G. M., Karapetian T. G., Matsoyan S. G.</i> — Polymerization of 3-Vinylbenzoic Acid and Its Derivatives	491
<i>Safarian E. B., Hovhannessian G. P., Sayadian H. G.</i> — The Polymeric Transformation of Vinyl Acetate-Diallylcyanamide Copolymer. I. The Alcoholysis of Vinyl Acetate-Diallylcyanamide Copolymer in Alcoholic Medium	497

Short Communications

<i>Mirzoyan R. H., Vartanian R. S., Kucherov V. F.</i> — Mass-spectra of Some 4-Piperidoles Stereoisomers	502
<i>Ghukasian A. H., Shahnazarian G. M.</i> — Synthesis of Fluorene and Indene by Dehydration—Cyclization of Benzhydrol and Phenylvinylcarbinol with Phosphorus Pentoxide	505
<i>Gevorkian A. A., Kazarian P. I., Mkrtchian R. S.</i> — Cycloalkylation of 2-Methylbutene-1-ol-4 by Acetals	508