

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելիքյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Յ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.556

О МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ ПОД  
 ДЕЙСТВИЕМ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

А. А. МАТНИШЯН и В. Б. ЖУХОВИЦКИЙ

Кировоаканский государственный научно-исследовательский и  
 проектный институт полимерных клеев

Поступило 8 IV 74

Изучен механизм взаимодействия радикала 2-антрахинонсульфокислоты с солями диазония. Показано, что реакция осуществляется после переноса электрона от соответствующего семихинона. Установлена возможность передачи электрона на диазокатион электрохимически с образованием симметричных азосоединений с высоким выходом.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11

Ранее [1] при изучении механизма реакции Мейервейна было показано, что взаимодействие осуществляется при переносе электрона от семихинонного ион-радикала на диазокатион в клетке с последующим образованием продуктов арилирования. Процессы, происходящие в клетке до момента арилирования, а также влияние активности и окислительно-восстановительного потенциала хинона на ход реакции, оставались невыясненными.

Для изучения процессов, происходящих после переноса электрона на диазокатион от нуклеофильного реагента, нами исследовался механизм взаимодействия 2-антрахинонсульфокислоты (АСК) с различными азосоединениями. Использование АСК в качестве реагента обусловлено тем, что в щелочной среде при облучении он почти количественно переходит в семихинонное состояние [2] и, обладая малым сродством к радикалу [3], позволяет последнему выйти из клетки; дальнейшие ее превращения осуществляются по свободно-радикальному механизму. Последнее обстоятельство обуславливает характер продуктов реакции.

Как следует из экспериментальных данных, реакция между АСК и фенилдиазонийхлоридом начинается после облучения АСК (рис. 1), т. е. появления в реакционной среде нуклеофила—ион-радикала семихинона, причем скорость реакции пропорциональна концентрации последнего (рис. 2). Принимая, что после переноса электрона на диазокатион существует возможность промежуточного образования диазорадикала,



Для подтверждения роли нуклеофильных реагентов нами проводилось электрохимическое разложение фенилдиазонийхлорида. Было найдено, что скорость разложения и количество азобензола растут с увеличением силы тока (рис. 3). Анализ литературных данных и результаты экспериментов позволяют предложить следующий механизм взаимодействия солей диазония с нуклеофильными реагентами: после переноса электрона в клетке от нуклеофила на диазокатион образуются диазорадикал и соединение, получающееся из нуклеофила после отдачи электрона (А). В случае, когда А—радикал, происходит рекомбинация образовавшейся радикальной пары в клетке и получаются азосоединения. В частности, такого типа реакции наблюдаются при взаимодействии солей диазония с фенолами и аминами [11]. Если А—не радикал, а соединение, способное активно вступать в реакцию с радикалами, то в результате образуются продукты реакции Мейервейна, как это было показано при взаимодействии солей диазония с *п*-бензохиноном [8]. Когда же после отдачи электрона нуклеофильный реагент превращается в соединение с малым сродством к радикалу, либо вообще не способное реагировать с ним, то образующиеся диазорадикалы успевают выйти из клетки и, теряя азот, превратятся в арильный радикал. В результате взаимодействия между собой или с растворителем возможно образование различных соединений, таких, как диарилы, продукты реакции азосочетания, Зандмейера и др.

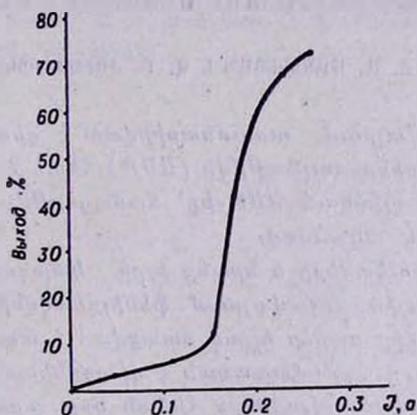


Рис. 3. Зависимость выхода азобензола от силы тока.

Возможность переноса электрона в реакциях Зандмейера и Мейервейна рассматривалась ранее [1, 5, 6]. Более подробно вопрос переноса электрона при арилировании хинонов диазосоединениями рассматривался в [8]. В дальнейшем методом химической поляризации ядер и ЭПР было показано, что перенос электрона является элементарной стадией диазореакций [10, 11].

Резюмируя приведенный материал можно сказать, что при взаимодействии нуклеофильных реагентов с солями диазония происходит пе-

ренос электрона от нуклеофила на диазокатион с образованием диазо-радикала. Дальнейшее взаимодействие определяется характером продукта, образовавшегося из нуклеофила после отдачи электрона.

Однако вопросы, связанные с окончательным выяснением механизма реакций, происходящих при взаимодействии диазосоединений с различными нуклеофильными реагентами, требуют дальнейшего изучения.

### Экспериментальная часть

Натриевая соль 2-антрахинонсульфокислоты и нитроанилин перекристаллизованы. Анилин свежеперегнан. Диазотирование проводилось по [9]. Облучение АСК проводили лампой мощностью 500 вт. Кинетические кривые получены по [8]. Концентрация АСК и фенилдиазоний-хлорида  $2 \cdot 10^{-4}$  м/л, рН 12,5. Электрохимическое разложение фенилдиазонийхлорида проводили в термостатированной ячейке на графитовых электродах при напряжении 4,4 в и рН 1,68. Продукты реакции экстрагировали эфиром и подвергали колоночной хроматографии на окиси алюминия. Количество образовавшегося азобензола определялось спектрофотометрически.

### ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ԱԶՌԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ ԴԻԱԶՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Վ. Բ. ԺՈՒԽՈՎԻՑԿԻ

Հիմնային միջավայրում ուսումնասիրված է դիազոնիումային աղերի ռեակցիան 2-անտրաքինոնսուլֆաթթվի (ԱՍԹ) հետ, Գտնված է, որ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ԱՍԹ-ից՝ ճառագայթման ազդեցությամբ սեմիքինոնի նախնական անցումով:

Որոշված է պրոդուկտների և նրանց ելքի կախվածությունը ռեակցիայի արագությունից: Ջրային միջավայրում ֆենիլդիազոնիումքլորիդի էլեկտրաքիմիական քայքայումից բարձր ելքով ստացված է ազբենզոլ: Ցույց է տրրված, որ վերջինիս ելքը համեմատական է դիազոնիումային աղի քայքայման արագությանը: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է մեխանիզմ՝ դիազոնիումային աղերի և նուկլեոֆիլ ռեագենտների փոխազդեցության համար:

### ON THE DECOMPOSITION MECHANISM OF DIAZO SALTS BY NUCLEOPHILIC REAGENTS

H. A. MATNISHIAN and V. B. ZHUKHOVITSKI

The reaction of diazo salts with 2-anthraquinone sulphonic acid in the alkali media has been studied. It has been found that the interaction

occurs after the preliminary conversion of 2-anthraquinone sulphonic acid to semiquinone by irradiation.

The relationship of the composition and amount of the reaction products to the rate of the reaction has been determined. Azobenzene has been obtained by electrochemical decomposition of phenyl diazonium chloride in aqueous medium with a high yield. It has been shown that the yield is proportional to the rate of decomposition of diazo salt.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Матнишин, Л. А. Белкин, Х. Л. Брикентштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, *Высокомолекулярные соединения*, 8, 1009 (1971).
2. Г. Ф. Фомин, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1970.
3. A. Rembaum, S. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4468 (1965).
4. N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmuller, G. L. Koss, Shobataki Masako, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 664 (1972).
5. W. A. Waters, *J. Org. Chem.*, 1942, 266.
6. R. Werner, C. Rüchardt, *Tetrahedron Letters*, 1969, 2407.
7. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобыстин, Н. Г. Раджабов, *Изв. АН СССР, ХИ*, 9, 2062 (1971).
8. А. А. Матнишин, Э. В. Пурт, Т. В. Фомин, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, ХИ*, 9, 2020 (1972).
9. К. Саундерс, *Ароматические диазосоединения и их техническое применение*, ГНТЛ ХЛ, М., 1936, стр. 34.
10. A. Rieker, P. Niederger, D. Leibfriz, *Tetrahedron Letters*, 1970, 521.
11. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, Б. Я. Медведев, О. Ю. Охлобыстин, Л. В. Эрмансоч, *ДАН СССР, ХИ*, 193, 583 (1970).

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ  
 РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ  
 ПЕРСУЛЬФАТ-ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН

Р. М. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. З. БОЯДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1974

Установлено, что диэтилэтаноллами (ДЭЭА) увеличивает скорость инициирования полимеризации акриламида в воде в присутствии персульфата калия. ДЭЭА влияет также на отношение  $k_p/k_{00}^{1/2}$  и участвует в передаче цепи.

Рис. 3, табл. 1, библиографический список 7

В [1] нами было изучено влияние триэтанолламина на кинетику полимеризации акриламида в воде, инициированной персульфатом калия. В данном сообщении будут изложены данные, полученные по полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—ДЭЭА. Интерес к изучению влияния аминспиртов вызван тем, что в их присутствии кинетика полимеризации ряда виниловых мономеров, в частности акриламида, не описывается классическим уравнением [1—4].

Полученные результаты и их обсуждение

Методика очистки реагентов, проведения dilatометрических измерений и определения средней степени полимеризации ( $\bar{P}_n$ ) подробно описана в [1].

На рис. 1 показана зависимость периода индукции от концентрации ингибитора (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил) при различных температурах. При изучении влияния начальных концентраций персульфата при  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  и  $12 \cdot 10^{-3}$  м/л и  $[ДЭЭА]_0$  в интервале  $0 \rightarrow 0,12$  м/л установлено, что

$$W_{ин} = k_{ин} [P]_0 [ДЭЭА]_0, \quad (1)$$

где

$$k_{ин} = (6,3 \pm 0,8) \cdot 10^9 \exp\{(-14900 \pm 900)/RT\} \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \quad (2)$$

Изучение влияния начальной концентрации персульфата показало, что скорость полимеризации ( $W_n$ ) зависит от  $[P]_0^{1/2}$ . Однако зависимость  $W_n$  от  $[A]_0$  сложная (рис. 2). До  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$  м/л,

$W_p \sim [A]_0^{1/2}$ , а при  $[A]_0 \geq 6 \cdot 10^{-2}$  с увеличением  $[A]_0$   $W_p$  уменьшается. Надо отметить, что при этих концентрациях ДЭЭА бимолекулярность акта инициирования не нарушается.

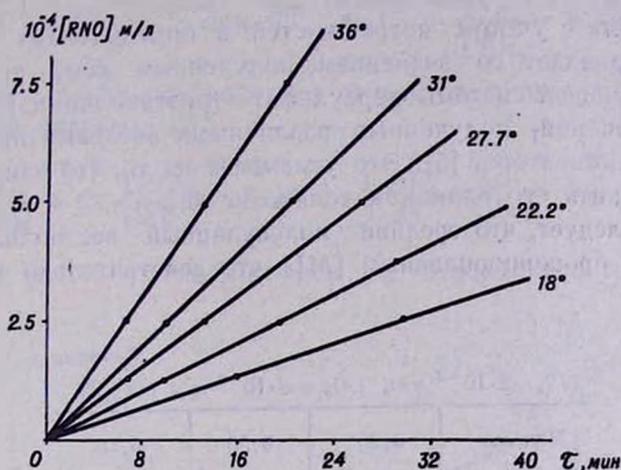


Рис. 1. Зависимость периода индукции полимеризации акриламида в воде от концентрации 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксида (RNO) при 25° и  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  м/л,  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$  м/л,  $[M]_0 = 0,25$  м/л.

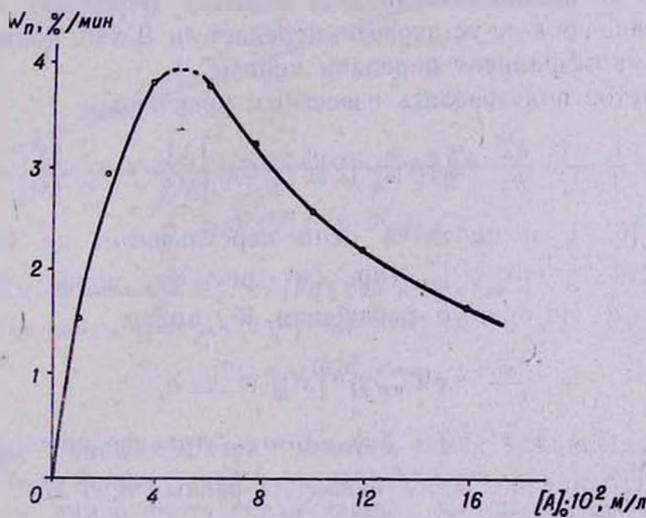


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акриламида от начальной концентрации ДЭЭА при 25°,  $[M]_0 = 0,25$  м/л,  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  м/л.

Порядок полимеризации по мономеру до  $[M]_0 \approx 1$  м/л первый. Таким образом, при концентрациях  $[A]_0 \leq 4 \cdot 10^{-2}$  м/л скорость полимеризации подчиняется следующему уравнению:

$$W_{\pi} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} \cdot [A]_0^{1/2} \cdot [M]. \quad (3)$$

Из зависимости  $W_{\pi}$  от температуры для эффективной энергии активации получается  $E_{\text{эф}} = 6,9 \pm 0,8$  ккал/моль.

При  $[A]_0 \leq 4 \cdot 10^{-2}$  м/л имеем:  $E_p - 1/2 E_{\text{об}} = E_{\text{эф}} - 1/2 E_{\text{ин}} = -0,6$  ( $\approx 0$  ккал/моль с учетом погрешностей в определениях  $E_{\text{эф}}$  и  $E_{\text{ин}}$ ), что почти совпадает со значением, полученным нами при применении иницилирующей системы персульфат—триэтанолламин [1], но отличается от значений, полученных различными авторами при применении других инициаторов [5]. Это указывает на то, что влияние ДЭЭА нельзя объяснить его влиянием только на  $W_{\text{ин}}$ .

Из (3) следует, что средний молекулярный вес полиакриламида должен быть пропорциональным  $[M]_0$ , что действительно имеет место (табл.).

Таблица

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м/л, $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ м/л и $t = 25^\circ$			
$[M]_0$ , мл	0,25	0,50	0,75
$\bar{M}_{\pi} \cdot 10^{-5}$	0,13	0,24	0,40

Нами изучалось также влияние системы персульфат—ДЭЭА на среднюю степень полимеризации ( $\bar{P}_n$ ) с целью определить независимым путем значения  $k_{\text{ин}}$ , установить, передает ли ДЭЭА цепь, если да, то рассчитать коэффициент передачи цепи ( $C_A$ ).

Для расчетов пользовались известным уравнением

$$\bar{P}_n^{-1} = \frac{1 + \lambda}{[M]_0} \cdot \frac{k_{\text{об}}^{1/2}}{k_p} k_{\text{ин}}^{1/2} [A]_0^{1/2} \cdot [P]_0^{1/2} + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0}. \quad (4)$$

В (4)  $\lambda = 0,8$  [6, 7], а передача цепи персульфатом не учтена [4]. Из зависимости  $\bar{P}_n^{-1}$  от  $[P]_0^{1/2}$  (кр. „а“ рис. 3) можно рассчитать  $(k_{\text{об}} \cdot k_{\text{ин}})^{1/2} / k_p \equiv a$ . Из общего выражения  $W_{\pi}$  имеем

$$\frac{k_{\text{об}}^{1/2}}{k_p} = (W_{\pi} / 2)^{1/2} [M]_0 / W_{\pi} \equiv b, \quad (5)$$

где  $W_{\text{ин}}$  определялась нами методом ингибирования. Видно, что  $k_{\text{ин}} = a^2 : b^2$ . Отношение  $k_p / k_{\text{об}}^{1/2}$  оказалось равным  $8,96 \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$  и  $k_{\text{ин}}^{25^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . При  $25^\circ$  из (2) получается  $k_{\text{ин}} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Совпадение можно считать удовлетворительным.

Уравнение (4) даст возможность определить  $C_A$  откладыванием отношения  $[A]_0 / [M]_0$  против  $(\bar{P}_n^{-1} - Y [A]_0^{1/2})$ , где

\*  $C_A$  определялась при  $[A]_0 < 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , когда уравнение (3) применимо. По всей вероятности, при  $[A]_0 > 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  имеет место деградация цепи при передаче.

$$Y \equiv \frac{1 + \lambda}{[M]_0} \cdot \frac{k_{об}'}{k_p} k_{ин} [P]^{1/2}$$

Из кривой „б“ рис. 3 следует, что

$$C_A = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ при } 25^\circ, \text{ а } C_X = \frac{[X]_0}{[M]_0} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

По-видимому, последняя величина относится к передаче цепи через воду. Таким образом,

$$C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0} = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-2}}{0,25} + 3 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-3}.$$

Прямая „а“ рис. 3 отсекает от оси  $\bar{P}_n^{-1}$  отрезок, равный  $2,7 \cdot 10^{-3}$ .

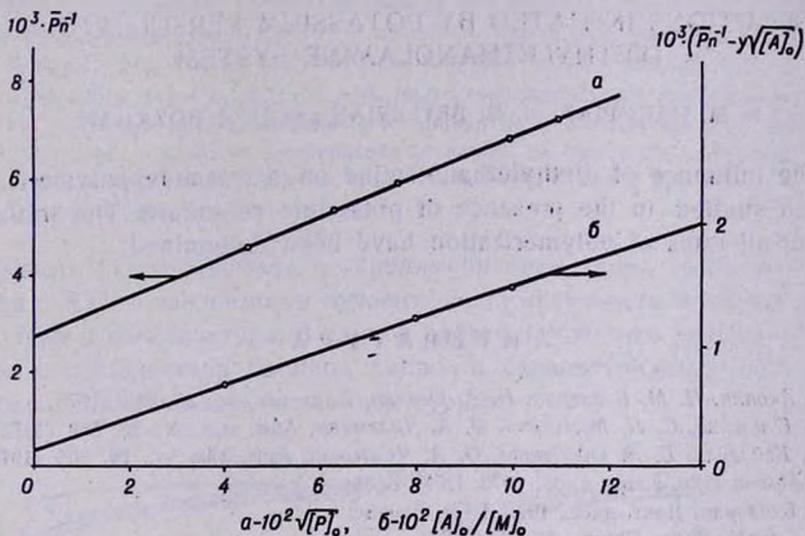


Рис. 3. а — зависимость  $\bar{P}_n^{-1}$  от  $[P]_0^{1/2}$  при  $[M]_0 = 0,25 \text{ м/л}$  и  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ м/л}$ .

б — зависимость  $(\bar{P}_n^{-1} - y \sqrt{[A]_0})$  от  $[A]_0 / [M]_0$  при  $[M]_0 = 0,25 \text{ м/л}$ ,  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}$  и  $t = 25^\circ$ .

Интересно отметить, что  $C_A = 3,3 \cdot 10^{-2}$  при  $25^\circ$  для триэтанол-амина. По всей вероятности, с увеличением числа спиртовых групп в молекуле аминспирта увеличивается константа элементарного акта



где  $R_n^\cdot$  — растущая цепь. Кроме этого,  $W_p$  акриламида в воде больше в присутствии системы персульфат—триэтаноламин, чем в присутствии системы персульфат—ДЭЭА.

ՋՐԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻԷԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ  
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ա. Չ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջրային լուծույթում դիէթիլէթանոլամինն ազդում է կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ինհիբիտորային եղանակով որոշված է հարուցման ակտի արագության հաստատունը, որի արժեքը որոշված է նաև պոլիմերացման միջին աստիճանի և պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի միջև գոյություն ունեցող կախումից: Պարզված է, որ դիէթիլէթանոլամինը ազդում է նաև  $k_1/k_t^{1/2}$  հարաբերության վրա և շղթա է փոխանցում:

KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN AQUEOUS  
SOLUTIONS INITIATED BY POTASSIUM PERSULFATE—  
DIETHYLETHANOLAMINE SYSTEM

R. M. HAKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and H. Z. BOYAJIAN

The influence of diethylethanolamine on acrylamide polymerization has been studied in the presence of potassium persulfate. The initiation and over-all rates of polymerization have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. M. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. А. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
3. Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 26, 805 (1973).
4. P. П. Меликсетян, Канд. дисс., 1972, ЕГУ, Ереван.
5. Н. М. Бейлерян, Докт. дисс., 1973, ЕГУ, Ереван.
6. E. A. Cavell, Makr. Chem., 54, 70 (1962).
7. C. Mukheradhy, R. Ch. Mitra, S. R. Palit, Makr. Chem., 141, 55 (1971).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА С ПРОПИО-,  
 КАПРО- И БЕНЗОНИТРИЛАМИ КАТИОННЫМ  
 МЕХАНИЗМОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, А. Г. НЕРСЕСЯН и Р. К. ЛУЛУКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 II 1974

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) с пропио- и капронитрилами при 0 и 35°, а также с бензонитрилом при 0° под действием хлорного олова и хлорной сурьмы. Определены константы ( $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ;  $C = k'_{21}/k_{22}$ ) сополимеризации, разницы энергий активаций и отношения предэкспоненциальных множителей соответствующих реакций. Найдено, что гексан в качестве растворителя не влияет на состав сополимера при сополимеризации пропионитрила с ЭХГ в присутствии  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{SbCl}_5$  при 35°.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 5.

В работе [1] сообщалось о сополимеризации хлор-, трихлорацетонитрилов с ЭХГ и зависимости относительной активности мономеров от температуры и катализатора. В данной работе приводятся данные исследования взаимодействия пропио-, капро- и бензонитрилов с ЭХГ под действием хлорного олова и хлорной сурьмы.

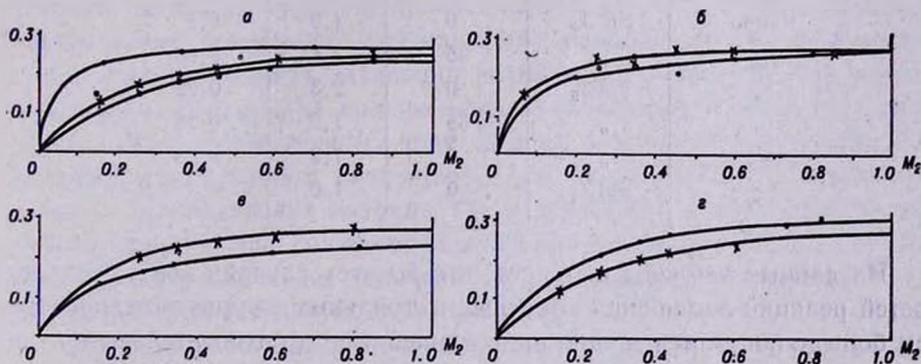
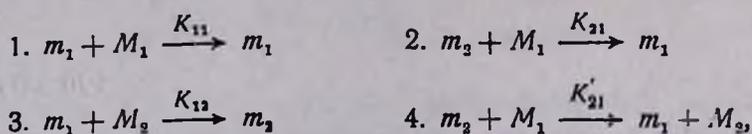


Рис. Зависимость состава сополимера ( $m_2$ ) от состава исходной смеси ( $M_2$ ) при сополимеризации ЭХГ в массе. а — с пропионитрилом под действием  $\text{SnCl}_4$ : о — при 0, х — 35 и ● —  $\text{SbCl}_5$  при 35°. б — с капронитрилом под действием  $\text{SnCl}_4$ : о — при 0, х — 35°. в — с капронитрилом под действием  $\text{SbCl}_5$ : о — при 0 и х — 35°. г — с бензонитрилом под действием: х —  $\text{SnCl}_4$ , о —  $\text{SbCl}_5$  при 0°.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси приведена на рисунке. Полученные закономерности аналогичны закономер-

ностям катионной сополимеризации других нитрилов с эпоксидами [1,2,5], следовательно, реакции роста цепи протекают согласно схеме



на основе которой выводится следующее уравнение состава сополимера [5]:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + C + (1 + C)r_1S, \quad (1)$$

где

$$C = K'_{21}/K_{21}; \quad r_1 = K_{11}/K_{12}; \quad S = [M_1]/[M_2].$$

Графическим способом определены константы  $C$  и  $r_1$ , полученные значения приведены в табл. 1.

Кривые зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитанные с использованием уравнения (1) и определенные нами значения  $C$  и  $r_1$  приведены на рисунке и сопоставлены с экспериментальными точками.

Таблица 1  
Константы сополимеризации ЭХГ ( $M_1$ ) с нитрилами ( $M_2$ )

Нитрил	Катализатор	Температура реакции, °С	$C$	$r_1$
Пропио-	SnCl <sub>4</sub>	0	2,1	0,29
		35	1,9	0,23
Капро-	SbCl <sub>5</sub>	35	1,7	0,04
		0	1,9	0,1
	"	35	1,8	0,06
		0	2,3	0,22
Бензо-	"	35	1,6	0,18
		0	1,2	0,23
	SnCl <sub>4</sub>	0	1,6	0,3

Из данных таблицы вытекает, что во всех случаях константы скоростей реакций замещения концевых нитрильных единиц эпихлоргидрином больше констант реакции присоединения и что относительные активности нитрилов относительно активного центра ЭХГ больше (около 4 раз), чем ЭХГ. В условиях сополимеризации нитрилы не присоединяются к собственным активным центрам.

В зависимости от структуры относительные активности нитрилов и константа  $C$  изменяются очень мало.

Из данных табл. 1 следует, что влияние катализаторов (SnCl<sub>4</sub>; SbCl<sub>5</sub>) на относительную активность мономеров слабо выражено и не имеет определенного направления.

С использованием данных табл. 1 и уравнений

$$C = K_{21}'/K_{21} = A_{21}'/A_{21} \exp - (E_{21}' - E_{21})/RT, \quad (2)$$

$$r_1 = K_{11}/K_{12} = A_{11}/A_{12} \exp - (E_{11} - E_{12})/RT \quad (3)$$

определены разности энергий активаций и отношения предэкспоненциальных множителей реакции замещения (4) и присоединения (3), а также реакций (1) и (2) вышеприведенной схемы. Эти данные вместе с ранее полученными приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Разница энергий активации и отношения предэкспоненциальных множителей реакций роста цепи сополимеризации ЭХГ с нитрилами ( $M_2$ )

Нитрил	Катализатор	$E_{21}' - E_{21}$ ккал/моль	$A_{21}'/A_{21}$	$E_{11} - E_{12}$ ккал/моль	$\frac{A_{11}}{A_{12}} \cdot 10^3$
Пропио-	$\text{SnCl}_4$	-0,47	0,87	-1,10	2,38
Капро-	$\text{SnCl}_4$	-0,27	1,00	-2,40	0,14
Капро-	$\text{SbCl}_5$	-1,74	0,07	-1,17	2,56
Хлорацето-	$\text{SnCl}_4$	-1,80	0,07	0,0	72 [1]
Трихлорацето-	$\text{SnCl}_4$	-1,80	0,07	2,44	500 [1]

Несмотря на то, что для определения аррениусовских параметров использованы в основном данные, полученные только при двух температурах, значения  $E_{21}' - E_{21}$  и  $A_{21}' - A_{21}$  для разных пар мономеров мало отличаются.

Согласно этим данным, энергия активации реакции замещения концевых нитрильных единиц активного центра молекулами ЭХГ меньше энергии активации реакции присоединения (3), а значение предэкспоненциального множителя у реакции (4) меньше. В случае пропио- и капронитрилов энергия активации реакции (2) присоединения нитрила к активному центру ЭХГ больше энергии активации реакции (1) присоединения ЭХГ к собственному иону. Замена алкильных (метильных и бутильных) групп хлором уменьшает  $E_{12}$  и благоприятствует протеканию реакции присоединения нитрила (2) к активному центру ЭХГ. Однако одновременно сильно снижается и значение  $A_{12}$ , вследствие чего суммарный эффект увеличивает значение  $r_1$  при данных температурах. т. е. уменьшает относительную активность нитрилов.

При этих рассуждениях принимается, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции роста цепи ЭХГ (1) мало зависят от природы нитрила в качестве сомономера.

Известно, что при сополимеризации ароматических альдегидов заместители могут влиять аналогично растворителю [3]. Интересно было выяснить возможность такого влияния и при переходе от пропионитрила к капронитрилу.

Для проверки нами исследована сополимеризация пропионитрила с ЭХГ в присутствии хлорной сурьмы и хлорного олова при 35° в гексане. При добавлении 15 мл гексана к 0,1 моля смеси мономеров реакционная смесь была гетерогенной. Однако, как видно из данных табл. 3, гексан не влияет на состав сополимера независимо от гетерогенности или гомогенности реакционной смеси. Из полученных данных можно заключить, что алкильная часть молекулы нитрила в качестве растворителя не влияет на состав сополимера.

Таблица 3

Сополимеризация ЭХГ и пропионитрила в присутствии 1 мол. %  
SnCl<sub>4</sub> и SbCl<sub>3</sub> в гексане при 35°

Мол. доли нитрила в смеси мономеров	Количество гексана на 0,1 моля смеси мономеров, мл	Продолжительность реакции, часы	% пре-вращения	% N в сополимере	Мол. доли нитрила в сополимере
Х л о р н о е   о л о в о					
0,33	0	—	—	—	0,18
0,33	5	3	7,0	3,09	0,19
0,33	15	2,5	7,5	3,55	0,21
0,50	0	—	—	—	0,22
0,50	5	5,5	10,9	3,79	0,23
0,48	15	5,4	8,3	3,72	0,22
0,68	0	—	—	—	0,24
0,68	5	6,9	9,3	3,77	0,23
0,68	15	6,8	9,6	4,16	0,24
Х л о р н а я   с у р ь м а					
0,31	0	—	—	—	0,25
0,32	5	3,1	4,9	3,77	0,23
0,31	15	2,3	3,5	4,54	0,27
0,50	0	—	—	—	0,24
0,51	5	5,25	3,9	4,42	0,26
0,50	15	5,2	4,2	4,26	0,25
0,70	0	—	—	—	0,26
0,69	5	6,8	4,0	4,13	0,24
0,70	15	6,7	4,6	3,90	0,23

Определено также предельное число вязкости (ПЧВ) некоторых сополимеров. Из табл. 4 видно, что температура и состав сополимеров мало влияют на ПЧВ сополимеров. Это является еще одним доказательством образования истинного сополимера.

Таблица 4

ПЧВ некоторых сополимеров нитрилов (R—CN) с ЭХГ

R	Мол. доли нитрила в смеси мономеров	Катализатор	Температура реакции, °С	% превращения	Мол. доли нитрила в сополимере	$[\eta]$ в дихлорэтане при 25°, <i>дл/г</i>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,17	SnCl <sub>4</sub>	0	10,8	0,14	0,042
"	0,58	"	0	13,9	0,21	0,047
"	0,60	"	35	4,4	0,23	0,013
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0,16	"	0	4,0	0,18	0,022
"	0,60	"	0	5,0	0,25	0,037
"	0,70	"	35	6,2	0,15	0,023
"	0,60	"	35	4,8	0,24	0,019
"	0,15	SbCl <sub>5</sub>	0	6,2	0,13	0,038
"	0,60	"	0	4,4	0,21	0,036
"	0,16	"	35	3,6	0,22	0,030
"	0,60	"	35	2,7	0,25	0,048

## Экспериментальная часть

Очистка бензонитрила и ректификата эпихлоргидрина проведена по [2], а гексана по [3]. Пропио- и капронитрилы получены из соответствующих амидов действием фосфорного ангидрида, очищены и высушены аналогично ацетонитрилу [2].

Опыты сополимеризации проведены по [2], полученные сополимеры переосаждены из ацетонового (х. ч.) раствора гексаном или петролевым эфиром. Все сополимеры переосаждены трижды и высушены при 50—70° в вакууме (15 мм рт. ст.).

ПЧВ сополимеров определены вискозиметрическим методом по Убеллоде [4].

## ԷՊԻԽԼՈՐԶԻԴՐԻՆԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ ՊՐՈՊԻՈ-, ԿԱՊՐՈ- ԵՎ ԲԵՆԶՈՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԳՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Հ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ և Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մոնոմերների ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կախումը պրոպիո- և կապրոնիտրիլները (0 և 35°-ում), ինչպես նաև բենզոնիտրիլը (0°-ում) մասսայում անսպի տետրաբորիդի և անտիմոնի պենտաբորիդի ալոկսոլյամբ էպիլոբորհիդրինի հետ համապոլիմերելիս: Որոշվել են համապոլիմերման հաստատունները, համապատասխան ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաների տարբերությունները և նախաէքսպոնենցիալ արտադրիչների հարաբերությունները:

Գտնված է, որ հեքսանը որպես լուծիչ չի ազդում պրոպիոնիտրիլի անաղի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցությամբ էպիքլորհիդրիլի հետ համապոլիմերի բաղադրության վրա: Համապոլիմերների բաղադրության և մածուցիկության սահմանային թվի միջև կախվածություն չի նրկատվում:

## CATIONIC COPOLYMERIZATION OF EPYCHLORHYDRINE WITH PROPIO-, CAPRO-, AND BENZONITRILES

A. H. DOURGARIAN, R. H. ARAKELIAN, H. G. NERSESSIAN  
and R. K. LULUKIAN

The copolymerization of propio-, capro-, and benzonitriles in the presence of antimony pentachloride and thin tetrachloride has been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян, Арм. хим. ж., 26, 681 (1973).
2. А. А. Дургарян, Р. М. Безикян, Высокомол. соед., 6, 3621 (1964).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Э. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М, 1963, стр. 301.
5. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соед., 9А, 114 (1967).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.186.2+541.123.25

О СТАБИЛЬНОЙ ЛИКВАЦИИ В СИСТЕМАХ  
 $FeO-SiO_2$ ,  $CoO-SiO_2$  и  $NiO-SiO_2$

С. А. БАБАЯН

Ереванская опытно-методическая партия ВНИИГеолнеруд

Поступило 15 II 1974

В системах  $FeO-SiO_2$ ,  $CoO-SiO_2$ ,  $NiO-SiO_2$  изучены области стабильной ликвации. Определены предельный состав и температура начала ликвации, состав и температура критической точки ликвации, полностью оконтурены ликвационные поля. Исходя из кристаллохимических предпосылок строения расплава проведен расчет предельного состава ликвирующего расплава.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 13.

В литературе [1—3] области стабильной ликвации в системах  $FeO-SiO_2$ ,  $CoO-SiO_2$  и  $NiO-SiO_2$  изучены недостаточно и контуры их проведены весьма приблизительно. В качестве исходных материалов использованы окислы с большим процентом примесей, что исказило общую картину всех диаграмм состояния, а в системе  $NiO-SiO_2$  [3] изучены только подсолидусные поля кристаллизации.

Указанные системы имеют большое значение для металлургии металлов группы железа. Окислы железа, кобальта и никеля вводятся также в состав обиходных и электровакуумных стекол.

В настоящей работе подробно изучены области стабильной ликвации, образующиеся в вышеназванных системах.

Согласно Богацкому [4] и Гуфарову [5], при температурах выше  $400^\circ$ , а особенно интенсивно при  $1000-1100^\circ$  на воздухе наблюдается диссоциация как окисей, так и закисей железа, кобальта и никеля состава  $Me^{2+} O_{1-x}$  до состава  $MeO$ , что сопровождается изменением цвета соединений от красного до черного у железа, от черного до розового у кобальта и от серого до ярко-зеленого у никеля.

С повышением температуры до  $1300-1500^\circ$ , т. е. после спекания порошков чистые закиси стабилизируются и при охлаждении или полностью сохраняют свою стехиометрию ( $NiO$ ) или же незначительно окисляются ( $FeO_{1,1}$ ). При охлаждении в среде азота закись железа также не окисляется [6]. По Хауффе [7] закиси никеля, кобальта и железа в соединениях, особенно в силикатах, сохраняют свою стехиометрию при достаточно высоких температурах. Боуэн и Шеррер [1] при изучении

системы  $\text{FeO—SiO}_2$  отмечают, что чистая закись железа содержала до 10 вес. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с добавкой  $\text{SiO}_2$  в расплаве содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  уменьшалось, а при составах, содержащих более 33 вес. %  $\text{SiO}_2$ , т. е. после образования соединения  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплаве составляло менее 1 вес. %. Масс и Муан [2] также отмечают, что система  $\text{CoO—SiO}_2$  не является строго бинарной, однако, содержание в расплавах кобальта в валентности, превышающей 2, незначительно. Количественные определения  $\text{Co}^{3+}$  ими не приводятся.

Отсутствие  $\text{Ni}^{3+}$  в составе  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  отмечается также рядом авторов [3,8].

Поэтому для исключения вероятности нахождения в смесях трехвалентных окислов железа, кобальта и никеля необходимо было провести предварительную термообработку смесей для связывания свободных закисей в силикаты.

В качестве исходных материалов использовались закиси никеля, кобальта и железа марки «ос. ч.» и дважды перегнанный кремнеэтиловый эфир (тетраэтоксисилан). Исходные смеси готовились через 1 мол. % начиная от содержания в смесях 40 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Количественное соотношение в смесях проверялось анализом. Расхождение с расчетными составами составляло не более 0,5 вес. % по сумме  $\text{MeO}+\text{SiO}_2$ .

Исходные смеси готовились методом соосаждения из растворов. Навески с окислами никеля, кобальта и железа переносились в платиновую чашку и растворялись в азотной кислоте. К ним добавлялось необходимое количество (по весу) раствора кремнеэтилового эфира. Смесь при непрерывном перемешивании выпаривалась на песочной бане, затем прокаливалась при  $500\text{—}600^\circ$  для полного удаления паров азота. Из полученного осадка прессовались таблетки, и обжигались в платиновом тигле или на платиновой подставке при  $1000\text{—}1100^\circ$  10—12 час. Во время второй термообработки силикатообразование заканчивалось, благодаря чему исключалась вероятность нахождения в смесях свободных трехвалентных окислов железа, кобальта и никеля.

Отжиг и закалка образцов проводились в печи системы Галахова [9] в среде очищенного аргона, начиная от  $2300^\circ$ , через каждые  $50^\circ$  (точность определения температуры  $\pm 15^\circ$ ). При каждой температуре отжигались по пять образцов каждого изученного состава.

Ликвационные области устанавливались с помощью кристаллооптического анализа под микроскопом МИМ-7 и МИН-9. Для усиления контрастности применялись методики фазового контраста, темного поля и косоого свещения.

Характерные образцы микрофотографировались и срисовывались с помощью рисовального аппарата.

Ликвационные области изученных систем представлены на рис. 1 (а, б, в), аналитические данные—в табл. 1.

В ликвационных полях изученных систем фазовые соотношения одинаковы, поэтому на рис. 2 (а, б) приведены характерные для всех трех систем микрофотографии ликвационных участков.

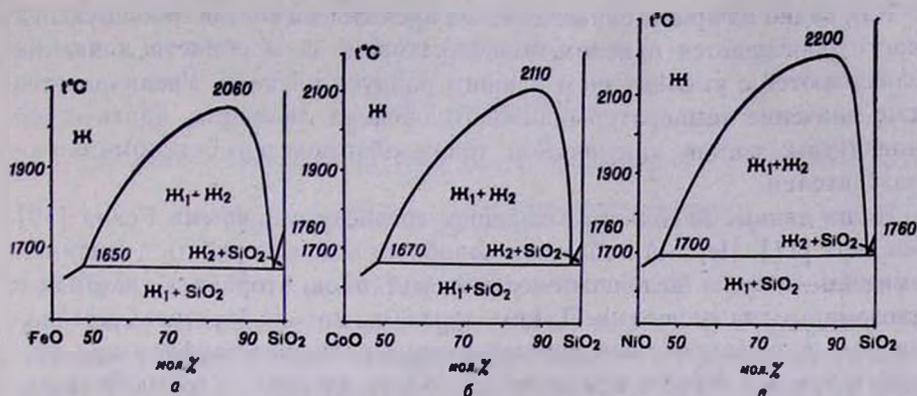


Рис. 1. Области стабильной ликвации систем: а —  $FeO-SiO_2$ , б —  $CoO-SiO_2$ , в —  $NiO-SiO_2$ .

Таблица 1

Система	Ионный радиус катиона, Å	Т-ра критической точки, °C	Состав критической точки		Пределный состав ликвации, мол. %		Т-ра начала ликвации, °C
			RO	$SiO_2$	RO	$SiO_2$	
$FeO-SiO_2$	0,60	2060	15	85	52-2	48-98	1650
$CoO-SiO_2$	0,78	2110	12	88	53-2	47-98	1670
$NiO-SiO_2$	0,74	2200	10	90	55-2	45-98	1700

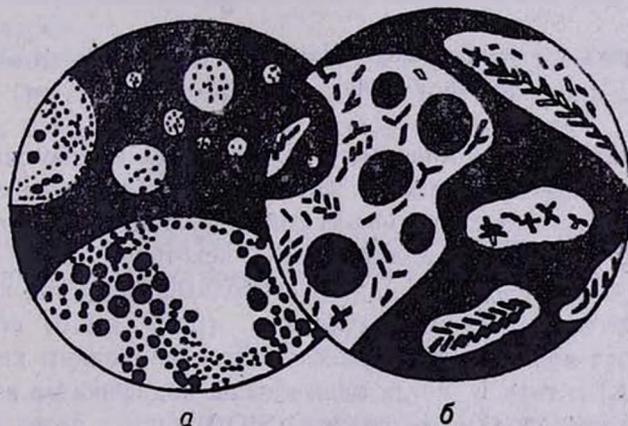


Рис. 2. Микрофотографии ликвирующих областей состава 80 мол. %  $SiO_2$ , 20 мол. % RO: а —  $t=1900^\circ$ , ув. 240 $\times$ , свет отраженный, фазовый контраст. Темное стекло, богатое модификатором, светлое — стеклообразователем; б —  $t=1650, 1670$  и  $1700^\circ$  (нижний предел ликвационной области), ув. 320 $\times$ , свет отраженный, фазовый контраст. Наблюдается выпадение кристаллов тридимита.

Как видно из приведенных данных, предельный состав ликвирующей области обогащается окислом-модификатором, т. е. области ликвации увеличиваются с уменьшением ионного радиуса катиона. Увеличивается также значение температуры нижнего предела ликвации, критической температуры; состав критической точки обогащается окислом-стеклообразователем.

Наши данные находятся в хорошем согласии с данными Есина [10] и Бондарь [11]. Первый наблюдал подобную закономерность в системах кремнезем—окислы щелочно-земельных металлов, вторая—в системах с редкоземельными окислами. Таким образом, чем слабее связь металл-кислород, т. е. чем больше ионный радиус катиона-модификатора при одном и том же заряде, тем легче он отдает кислород стеклообразователю, ликвация происходит при больших содержаниях стеклообразователя ( $\text{SiO}_2$ ), т. е. область ликвации уменьшается.

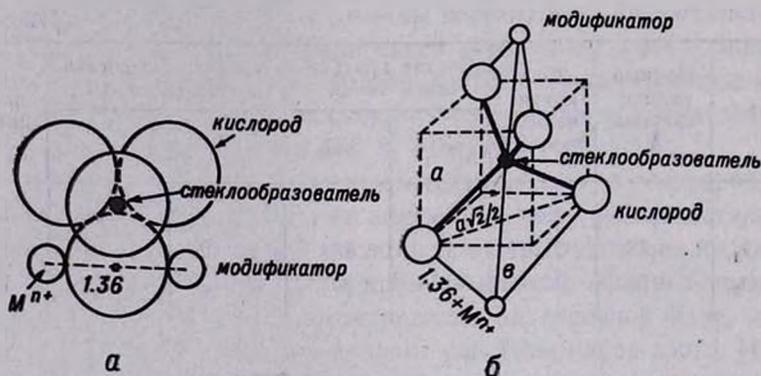


Рис. 3. Типы связи катионов-модификаторов с кислородами тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$ : а — тип А, б — тип В.

Исходя из кристаллохимических представлений, можно считать, что в стеклах осуществляется ближний порядок и его структура состоит из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , соединенных между собой вершинами. При внедрении в такую структуру катиона-модификатора некоторые связи  $\text{O—Si—O}$  разрываются и образующиеся при этом свободные валентные кислороды взаимодействуют с внедренными катионами (рис. 3 а, б) по типу А, когда два катиона-модификатора взаимодействуют с одним кислородом тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$  и типу В, когда один катион-модификатор взаимодействует с двумя кислородами тетраэдра ( $\text{SiO}_4$ ).

Исходя из этого, Левиным и Блоком [12—13] предложен метод расчета предельного состава ликвации. При этом допускается, что одно стекло на 100% состоит из стеклообразователя, а «предельный состав ликвации» относится исключительно ко второму стеклу. Кроме того, не принимается в расчет и маленькая область равновесия, примыкающая к стороне  $\text{SiO}_2$ .

Согласно Левину и Блоку межкатионное расстояние  $S$  при взаимодействии по типу А рассчитывается по формуле

$$S_{(A)} = 2(r_{Me} + r_O),$$

при взаимодействии по типу В—по формуле

$$S_{(B)} = 1,154 l + 2 \sqrt{(r_{Me} + r_O) - 0,666 l^2},$$

для [SiO<sub>4</sub>]  $l=1,62$ ,  $r_O$ —ионный радиус кислорода, а  $r_{Me}$ —ионный радиус катиона-модификатора. Далее отмечается, что при силе связи катиона-модификатора с кислородом больше 1/4 принимается тип А, меньше—тип В. Сила связи  $P$  рассчитывается по отношению валентности  $Z$  к координационному числу  $k$ ;  $P = \frac{Z}{k}$ . Для наших систем  $P=1/4$ , т. к. ионы железа, кобальта и никеля при валентности 2 образуют октаэдры ( $k=8$ ).

Таким образом в наших системах в стекле, богатом модификатором, могут осуществляться взаимодействия как по типу А, так и по типу В. Определение количественного соотношения типов взаимодействия в стекле невозможно ни теоретически, ни экспериментально, поэтому принимаем его равным 1:1.

Куб катионного расстояния  $S^3$  соответствует объему стекла, отнесенному к одному катиону-модификатору. Он состоит из атомов кислорода, одного атома-модификатора и атомов стеклообразователя. Так как объем атома стеклообразователя мал, и он расположен в пустотах между атомами кислорода, его объем включается в объем, занимаемый кислородами.

Объем одного атома кислорода плотнейшей упаковки принимается за 17 Å. Объем катиона-модификатора  $V_{Me}$  относится к объему кислорода, как кубы соответствующих ионных радиусов.

$$V_{Me} : 17 = r_{Me}^3 : r_O^3; \quad V_{Me} = r_{Me}^3 (17 : r_O^3)$$

Отсюда можно рассчитать число кислородных атомов  $N_O$ , соединенных с одним атомом катиона-модификатора

$$N_O = \frac{S^3 - V_{Me}}{17}.$$

Зная число кислородных атомов, получим формулу для предельного состава

$$RO \frac{N_O - 1}{2} SiO_2.$$

Исходя из этих представлений, нами рассчитаны предельные составы областей ликвации для изученных систем (табл. 2).

Таблица 2

Система	Пределные составы ликвации, мол. %					
	тип А		тип В		средний расчет	
	RO	SiO <sub>2</sub>	RO	SiO <sub>2</sub>	RO	SiO <sub>2</sub>
FeO—SiO <sub>2</sub>	36,11	63,89	77,5	22,5	56,70	43,20
CoO—SiO <sub>2</sub>	37,04	62,96	78,2	21,8	57,55	42,45
NiO <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub>	38,13	61,87	79,7	20,3	59,00	41,00

Таким образом и с помощью расчета выявляются те же закономерности. Некоторые расхождения расчетных и экспериментальных данных можно объяснить как принятыми допущениями, так и более сложными взаимодействиями катион-модификаторов со стеклом — его поляризацией, некоторым деструктурированием, внутренним трением в системе и т. д., которые не были учтены в расчете.

FeO—SiO<sub>2</sub>, CoO—SiO<sub>2</sub> եւ NiO—SiO<sub>2</sub> սիստեմներու  
USU.ԲԻԼ ԼԻԿՎԱՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ

FeO—SiO<sub>2</sub>, CoO—SiO<sub>2</sub> և NiO—SiO<sub>2</sub> սիստեմներում ուսումնասիրված են ստաբիլ լիկվացիայի տիրույթները: Նմուշների հալումը և մըխումը կատարվել է Գալախովի սիստեմի վառարանում, մաքրված արգոնի միջավայրում, սկսած 2300° ջերմաստիճանից հետագայում 50°-ի նվազման կարգով: Լիկվացիոն տիրույթները որոշվել են բյուրեղաօպտիկական անալիզի միջոցով: Հաստատվել է, որ կատիոն-մոդիֆիկատորի իոնական շառավղի փոքրացման ժամանակ մեծանում է լիկվացիայի տիրույթը, նրա ստորին սահմանի և կրիտիկական կետի ջերմաստիճանները, իսկ վերջինիս բաղադրությունը հարստանում է ապակեգոյացուցիչ օքսիդով: Բացահայտված օրինաչափությունները հաստատվել են հաշվարկով:

ON THE LIQUEFACTION OF FeO—SiO<sub>2</sub>, CoO—SiO<sub>2</sub>  
AND NiO—SiO<sub>2</sub> SYSTEMS

S. A. BABAYAN

The conditions of liquefaction of FeO—SiO<sub>2</sub>, CoO—SiO<sub>2</sub> and NiO—SiO<sub>2</sub> systems have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Боуэн, И. Ф. Шерер, Сб. классические работы по физико-химии силикатов. ОНТИ, Л., 1937, стр. 86.
2. D. P. Masse, A. Muan, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng. № 7, 1448 (1965).
3. P. Phillips, J. J. Hutta, I. Warsaw, J. Amer. Ceram. Soc., 46, 579 (1963).
4. Д. П. Богацкий, ЖОХ, 21, 298 (1951).
5. Г. И. Гуфиров, М. Г. Журавлева, Е. П. Татиевская, ДАН СССР, 73, 1209 (1950).
6. M. W. Shafer, J. Appl. Phys., 33, 1210 (1962).
7. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, М., 1962.
8. Н. А. Торопов, С. А. Бабаян, ЖНХ, 11, 28 (1966).
9. Ф. Я. Галахов, Зав. лаб., 17, 73 (1951).
10. О. А. Есин, Всесоюзн. конф. по теоретич. и прикл. электрохимии, Изд. АН УССР, Киев, 1949, стр. 215.
11. Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, А. Н. Лазарев, Ю. И. Смолин, Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Изд. «Наука», 1971, стр. 70.
12. E. M. Levin, St. Block, J. Amer. Ceram. Soc., 40, 95 (1957).
13. St. Block, E. M. Levin, J. Amer. Ceram. Soc., 40, 113 (1957).

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ РОДАМИНОМ С

Л. А. ГРИГОРЯН, С. П. ЛЕБЕДЕВА и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XII 1974

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количества рения основным красителем—родамином С (RC). В основу метода положено измерение яркости флуоресценции изобутил.ацетат-бензольных экстрактов соединения перренат-иона с родамином С. Чувствительность определения 0,002 мкг Re/1 мл. Метод отличается простотой, высокой избирательностью и применен к определению рения в медно-молибденовых рудах.

Рис. 3. табл. 3, ссылок 3.

Ранее при исследовании взаимодействия перренат-иона с ксантеновым красителем RC было установлено, что этот реагент при экстрагировании бензолом из серноокислых и фосфорноокислых растворов образует с кислородным анионом Re (VII) непрочное соединение [1,2].

Извлечение рения проводят обычно из растворов, не содержащих галогенидов и других анионов, самостоятельно образующих экстрагируемые соединения с красителем или способных выполнить роль лиганда по отношению к элементам, содержащимся в анализируемой пробе. Это позволяет применять красители группы родаминов в сравнительно слабо-кислых растворах (экстрагирование сульфатов и фосфатов красителей относительно невелико) и обеспечивает довольно высокую избирательность определения [3]. Одновременно известно, что равновесие  $\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ReO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$  заметно зависит от кислотности исследуемого раствора и стабилизация перренат-иона обеспечивается в слабо-кислых или нейтральных забуферированных растворах. Исходя из вышеуказанного, была предпринята попытка выяснить влияние кислотности и природы органического растворителя на экстракцию перренат-иона основным красителем RC и тем самым выяснить возможность разработки экстракционно-флуориметрического определения рения RC.

### Экспериментальная часть

Запасной раствор рения (VII) готовили растворением навески перрената натрия в дистиллированной воде, титр его устанавливали гравиметрически.

метрически в виде перрената тетрафениларсония. Раствор реагента-красителя получали растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Равновесные значения рН измеряли стеклянным электродом на рН-метре ЛПИУ-01. Кислотность водной фазы регулировали серной или фосфорной кислотой. Во всех опытах объемы водной и органической фаз были равны  $V_v = V_o = 5$  мл.

Таблица 1

Выбор органического растворителя для извлечения перрената RC

$\lambda = 560$  нм,  $[Re] = 10$  мкг/5 мл,  $[RC] = 1,7 \cdot 10^{-3}$  М

Органический растворитель	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 н		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 н		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , рН 0,7		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , рН 0,8	
	Ахол.	Адиф.	Ахол.	Адиф.	Ахол.	Адиф.	Ахол.	Адиф.
Бензол	0,010	0,007	0,017	0,028	0,025	0,033	0,090	0,040
Толуол	0,010	0,004	0,017	0,016	0,020	0,013	0,080	0,020
о-Ксилол	не экс.	—	0,017	0,013	0,020	0,015	0,077	0,008
Бутилацетат	0,055	0,035	0,150	0,185	0,100	0,250	0,065	0,295
Изобутилацетат	0,075	0	0,165	0,100	0,200	0,250	0,380	0,295
Этилацетат	0,420	0,040	1,550	0,200	1,020	0,380	0,307	0,363
Трихлорэтилен	0,067	0,033	0,105	0,095	0,210	0,030	0,042	0,125
Изобутилацетат—бензол=1:1	0,085	0,015	0,117	0,133	0,137	0,203	0,020	0,200
Изобутилацетат—бензол=2:1	0,055	0,025	0,117	0,093	0,198	0,142	0,270	0,345

Был опробирован ряд органических растворителей и их смесей (табл. 1). Изучение зависимости экстракции перрената RC от природы экстрагента показывает, что с увеличением диэлектрической проницаемости (ДП) органического растворителя повышается извлечение образующегося ионного ассоциата. Аналогично изменяется и экстрагируемость простой соли красителя. Из чистых растворителей наиболее подходящим экстрагентом оказался бутилацетат (в фосфорнокислой среде).

Экстрагируемость перрената заметно повышается при использовании некоторых бинарных смесей растворителей, т. е. при прибавлении к малополярным растворителям с более высокой ДП. Наилучшей бинарной смесью оказалась изобъемная смесь изобутилацетат-бензола в той же среде, поскольку она, хорошо экстрагируя образующееся трехкомпонентное соединение, обеспечивает наибольшую чувствительность определения и относительно мало извлекает простую соль красителя. Фактор извлечения, определенный методом реэкстракции [3], оказался равным 0,73. Экстракт обладает яркой желто-оранжевой флуоресценцией и максимумы спектров его поглощения и флуоресценции наблюдаются при 560 и 590 нм, соответственно.

Суммарную яркость флуоресценции изобутилацетат-бензольных экстрактов измеряли на флуориметре, сконструированном по несколь-

ко видоизмененной схеме объективного флуориметра ФО-1. Флуоресценцию возбуждали лампой накаливания (8 в, 25 вт) и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве первичного светофильтра применяли образцовые стекла СЗС-22+ЖС-17, а вторичного—2ХОС-13.

На кривой зависимости дифференциальной яркости флуоресценции экстрактов от кислотности фосфорнокислой водной фазы максимальные и постоянные значения наблюдаются в интервале рН 0,75—1,3 (рис. 1).

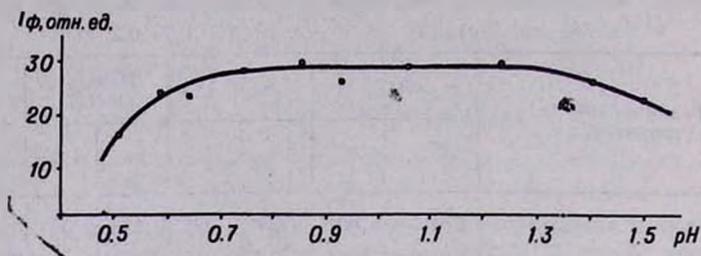


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на яркость флуоресценции экстрактов перрената роданина С. Снято относительно холостого  $[Re]=0,4$  мкг/мл,  $[RC]=8,4 \cdot 10^{-3}$  М,  $b=1$  см.

При подкислении серной кислотой чувствительность и воспроизводимость определения несколько снижаются.

Были сняты также и кривые зависимости яркости флуоресценции экстрактов образующегося ионного ассоциата от концентрации реагента-красителя в водной фазе (рис. 2).

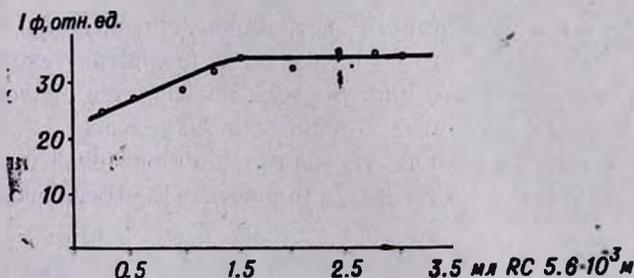


Рис. 2. Влияние концентрации роданина С в водной фазе на дифференциальную яркость флуоресценции экстрактов ионного ассоциата  $[Re]=0,4$  мкг/мл,  $b=1$  см, рН 0,8.

Хорошая воспроизводимость результатов обеспечивается при содержании не менее 150-кратного избытка реагента. Яркость флуоресценции экстрактов, полученных при оптимальных условиях, остается постоянной в течение 5 час. Чувствительность определения рения, оцененная по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов, полученных однократной экстракцией, составляет 0,002 мкг Re/мл. Калибровочный график прямолинеен в интервале концентрации рения 0,01—4 мкг Re/5 мл водной фазы. Отноше-

ние компонентов в образующемся ионном ассоциате определяли методом изомольных серий и мольных отношений (в флуориметрическом варианте). Результаты однозначны  $\text{ReO}_4^- : \text{RC} = 1:1$  (рис. 3) и совпадают с данными, где в качестве свойства системы использована оптическая плотность.

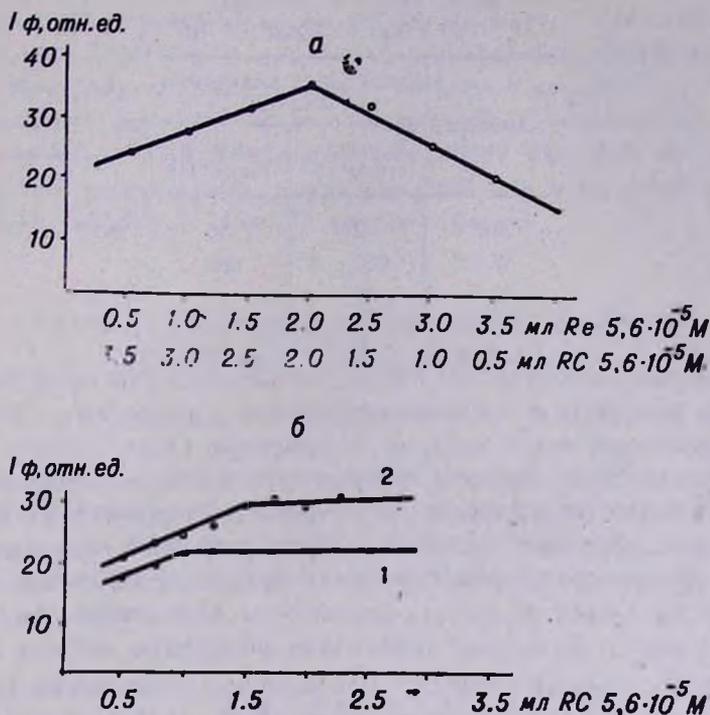


Рис. 3. Определение отношения компонентов в ионном ассоциате перрената роданина С методами: а) изомольных серий,  $[\text{ReO}_4^-]$  и  $[\text{RC}] = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , б) мольных отношений,  $[\text{ReO}_4^-] = [\text{RC}] = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . 1 — 1 мл  $\text{Re}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 2 — 1,5 мл  $\text{Re}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , pH 0,8;  $b = 1 \text{ см}$ .

Изучено влияние сопутствующих рению элементов на яркость флуоресценции экстрактов. Учитывая специфику вскрытия рений-содержащих проб (предварительное спекание с окисью кальция в окислительной атмосфере, способствующее удалению основной массы мешающих элементов), избирательность экстракции перрената RC исследовали при наличии в водной фазе молибдена, вольфрама и ванадия. Было проверено также влияние трилона Б (ТБ) на избирательность определения рения (табл. 2).

Таким образом, добавление ТБ заметно повышает избирательность по отношению к молибдену (в 20 раз), несколько снижает ее в присутствии вольфрама и практически не влияет на ванадий. Из приведенных данных следует, что избирательность определения рения по отношению к указанным сопутствующим элементам вполне удовлетворительная.

Метод проверен на ренийсодержащих рудах.

Таблица 2

Избирательность экстракционно-флуориметрического определения рения.  $[Re] = 1 \text{ мкг/5 мл}$ ;  
 $V_n = V_0 = 5 \text{ мл}$ ;  $b = 1 \text{ см}$ ;  $pH \text{ } 0,8$

Элемент	Допустимые количества, $\text{мкг/мл}$	
	в отсут-ствии ТБ	в присут-ствии ТБ
Mo	2,4	56
W	750	600
V	40	40

*Ход определения.* Навеску тонкоизмельченной руды смешивали с половинным количеством перманганата калия и 3-кратным количеством свежепрокаленной окиси кальция. Полученную смесь растирали до состояния однородного порошка и сискали ее в течение 3 час. при  $650\text{--}700^\circ$ . Спек охлаждали, переносили в стакан и выщелачивали при нагревании дистиллированной водой. Раствор фильтровали горячим через неплотный бумажный фильтр, промывая осадок небольшими порциями горячей воды. Объем фильтрата доводили до 50 мл. К 2—3 мл бесцветного прозрачного фильтрата прибавляли фосфорную кислоту и РС, соответственно до  $pH \text{ } 0,8$  и  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  в конечном разбавлении. Если была необходимость, разбавляли дистиллированной водой до 5 мл, экстрагировали 5 мл изобутилацетат-бензольной смесью в течение 1—1,5 мин. Органическую фазу отделяли и измеряли яркость флуоресценции\*. Данные определения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты экстракционно-флуориметрического определения рения родамином С  
 $\alpha = 0,95$ ,  $n = 7$

Медно-молибденовая руда	Содержание $Re$ , % $\bar{X}$	Стандартное отклонение, $S$	Доверительный интервал, $\bar{X} \pm \pm_s$	Коэффициент вариации, $W$	Погрешность, % $\Delta$
I	$5,92 \cdot 10^{-4}$	$0,274 \cdot 10^{-4}$	$(5,92 \pm 0,253) \cdot 10^{-4}$	4,63	4,27
II	$4,64 \cdot 10^{-4}$	$0,224 \cdot 10^{-4}$	$(4,64 \pm 0,206) \cdot 10^{-4}$	4,80	4,46
III	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$0,253 \cdot 10^{-4}$	$(3,28 \pm 0,234) \cdot 10^{-4}$	7,70	7,10

\* Определение содержания рения проводили как с использованием калибровочного графика, так и методом добавок.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՒՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ  
ՌՈԴԱՄԻՆ C-ՈՎ

Լ. Ա. ԴՐԻԴՈՐՅԱՆ, Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ռենիումի միկրոգրամային քանակների հիմնային ներկանյութ՝ ռոդամին C-ով (RC), որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ եղանակ, վերջինիս հիմքում ընկած է պերոքսիդային և ռոդամին C-ի առաջացրած միացության իզոբուտիլացետատ-բենզոլային էքստրակտների պայծառության չափումը, Որոշման զգայնությունը՝ 0,002 մկգ Re/1 մլ, եղանակը աչքի է ընկնում պարզությամբ, բարձր զգայնությամբ և կիրառելի է պղնձամոլիբդենային հանքերում ռենիումի որոշման համար:

EXTRACTIVE—FLUORIMETRIC DETERMINATION  
OF RHENIUM USING RODAMIN C

L. A. GRIGORIAN, S. P. LEBEDEVA and V. M. TARAYAN

An extraction—fluorimetric method has been worked out for the determination of traces of rhenium by measuring the fluorescence intensity of isobutylacetate—benzene extracts of perrhenat-ion using rodamin C.

The method has been used for the determination of traces of rhenium in coppermolybdenum ores.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блюм, Т. К. Душина, Зав. лаб. 28, 903 (1962).
2. Т. А. Душина, И. А. Блюм, Материалы VIII совещания работников лабораторий геологических организаций, вып. 3, 1961, стр. 17.
3. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34, 150.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547315.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXV. ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИЮ  
 ЗАМЕЩЕНИЯ АЛКОКСИГРУПП В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 ЭФИРАХ КАРБАНИОНАМИ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

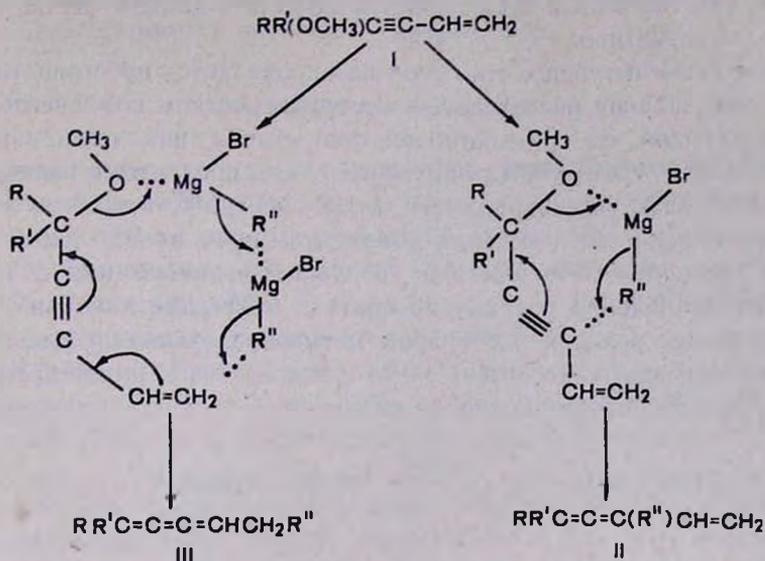
Поступило 15 X 1974

Исследовано направление замещения алкоксильных групп в винилацетиленовых эфирах алкильными радикалами, которое преимущественно определяется пространственными факторами, создаваемыми заместителями как у реакционного центра субстрата, так и гриньяровского реактива, а электронные эффекты играют второстепенную роль.

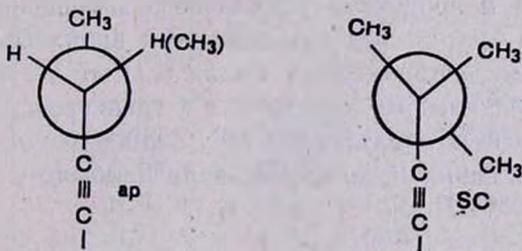
Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Многие реакции нуклеофильного замещения пропаргильных систем протекают с перемещением первоначально образующегося карбониевого центра [1]. В этом аспекте ранее нами исследовалось поведение винилпропаргильных эфиров в реакции замещения. Было установлено, что взаимодействие эфиров диметилвинилэтинилкарбинола с алкилмагнидбромидами вместо ожидаемых продуктов нормального замещения—винилацетиленовых углеводородов, приводит к винилалленам и кумуленам [2]. Кроме того, путем создания пространственных затруднений (увеличением объема алкильных групп как в гриньяровском реактиве, так и в эфирной группировке непредельных карбинолов) можно добиться подавления одной из конкурирующих реакций и направить ее однозначно в сторону образования кумуленов [2].

Интересно было исследовать взаимодействие алкилмагнидгалогенидов с винилацетиленовыми эфирами, содержащими в  $\alpha$ -положении различные заместители. В качестве объекта исследований были выбраны 5-метокси-1-пентен-3-ин (I, R и R' = H), 5-метокси-1-гексен-3-ин (I, R = H, R' = CH<sub>3</sub>) и 5,6,6-триметил-5-метокси-1-гексен-3-ин [I, R = CH<sub>3</sub>, R' = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]. При взаимодействии эфиров I (R = H, R' = H, CH<sub>3</sub>) с алкилмагнидгалогенидами в отличие от эфиров диметилвинилэтинилкарбинола I (R и R' = CH<sub>3</sub>) [2] вместо смеси винилалленовых II и кумуленовых III углеводородов были получены исключительно винилаллены II.



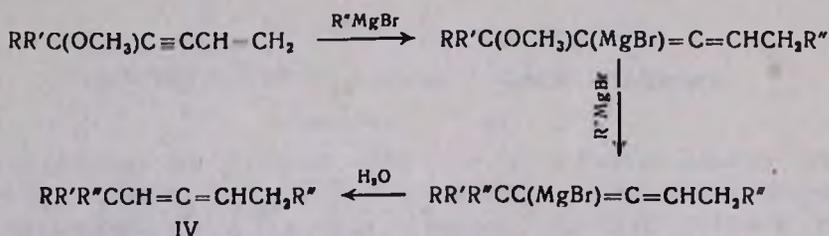
Полученные данные могут быть объяснены тем, что эфирный метил в эфирах винилэтинил- и метилвинилэтинилкарбинолов (I, R и R' = H; R = H, R' = CH<sub>3</sub>), находясь в антиперипланарной (ap) конформации, не препятствует атаке карбаниона на ацетиленовый углерод, в то время как в случае метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола I (R и R' = CH<sub>3</sub>) вследствие пространственных затруднений, обусловленных эфирным метилом, находящимся в синклиальной (SC) конформации, замещающая группа ориентируется на конечный углеродный атом винильной группы.



Исходя из приведенных соображений, можно было ожидать, что более объемистые заместители у  $\alpha$ -углеродного атома целиком направят реакцию в сторону образования кумуленовых углеводородов. И действительно, при взаимодействии метилового эфира метилтрибутилвинилэтилкарбинола I [R = CH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] с алкилмагниегалогенидами винилаллены II не были обнаружены, были выделены и охарактеризованы лишь бутатриены III. Образование последних нам представляется протекающим с участием двух молекул реактива Гриньяра. Поскольку магниорганические соединения способны к комплексообразованию с

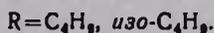
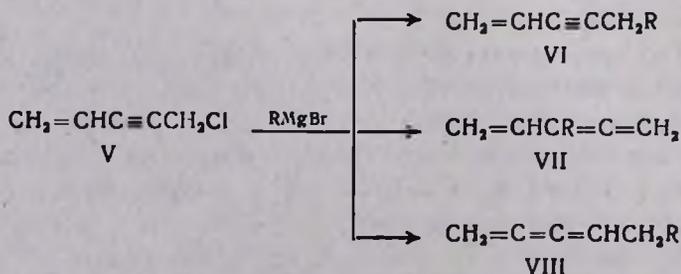
эфирами, участие второй молекулы нуклеофила в данном случае становится более вероятным.

Далее было выяснено, что отчетливо проявляется пространственное влияние при наличии разветвления и в гриньяровском компоненте. Так, из таблицы видно, что при взаимодействии эфиров винилэтинилкарбинола с изопропил-, третбутилмагнийгалогенидами продуктами реакции являются алленовые углеводороды IV, в ИК спектре которых отсутствуют характерные полосы поглощения монозамещенного винила. При гидрировании продукт взаимодействия изопропилмагнийбромида с эфиром винилэтинилкарбинола целиком превратили в 2,8-диметилнонан. Аналогично протекает реакция и с эфиром метилвинилэтинилкарбинола. Полученные результаты показывают, что в этих случаях имеет место процесс присоединения-замещения по схеме



Протекание реакции по такой схеме, вероятно, объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми изопропенильной группой, приводящими к неблагоприятной пространственной ориентации координационного комплекса. Возможно, что здесь определенную роль играет также сравнительно повышенная основность изопропил (изоалкил) аниона.

Известно, что взаимодействие винилэтинилхлорметана V с диалкилами приводит к продуктам нормального замещения [3]. Исходя из этого интересно было исследовать поведение винилэтинилхлорметана в реакции с алкилмагнийбромидами. Оказалось, что независимо от объема и характера алкильного заместителя в гриньяровском компоненте реакция эта приводит к образованию всех ожидаемых продуктов замещения, т. е. к смеси винилацетиленовых, винилалленовых и кумуленовых углеводородов VI—VIII.



Все наши попытки вовлечь в реакцию с алкилмагниибромидами винилпропаргилхлорметан окончились безуспешно.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном с 5% аписона L и 15% твина 21. Температура разделения 130—170°, скорость газа-носителя (азот) 50 мл/мин. Исходные эфиры I (R и R' = H; R = H, R' = CH<sub>3</sub>) и хлорид V синтезированы известными методами [4,5].

5,6,6-Триметил-5-метоксигептен-1-ин-3 II. Получен аналогично 5-метил-5-метоксигексен-1-ин-3-эфиру [5], т. кип. 61—63°/13 мм,  $d_4^{20}$  0,8424,  $n_D^{20}$  1,4630. Найдено %: C 79,10; H 10,39. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Вычислено %: C 78,94; H 10,52.

*Взаимодействие винилацетиленовых эфиров I с реактивом Гриньяра.* К алкилмагниибромиду, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,31 моля алкилбромида в 100 мл абс. эфира, при охлаждении постепенно прибавлялось 0,1 моля эфира I. Перемешивание продолжалось при 35—40° 4—6 час. Реакционная смесь обрабатывалась 100 мл 5% соляной кислоты при 0°, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

Непредельные углеводороды II—IV

Таблица

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Анализ, %			
								найдено		вычислено	
								C	H	C	H
II	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55,0	56—58/140	1,4750	0,7940	89,51	10,50	89,36	10,54
II	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	43,5	56—58/90	1,4755	0,8022	88,53	10,94	88,88	11,11
II	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	41,0	58—59/30	1,4770	0,7960	88,10	10,95	88,52	11,48
IV	H	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30,5	48—49/6	1,4405	0,7663	86,35	13,00	86,83	13,15
IV	H	H	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	11,5	75—77/11	1,4500	0,8011	86,31	13,76	86,34	13,66
II	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	38,4	52—54/12	1,4805	0,8675	88,46	10,75	88,88	11,11
II	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	42,6	64—66/14	1,4796	0,8683	88,13	11,32	88,52	11,50
IV	H	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	31,4	72—74/12	1,4405	0,7617	86,15	13,10	86,74	13,25
III	CH <sub>3</sub>	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	15,6	75—77/3	1,4825	0,8560	87,19	12,22	87,50	12,50
III	CH <sub>3</sub>	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	35,9	60—61/1	1,4835	0,7901	88,19	12,48	87,63	12,36

*Взаимодействие винилэтинилхлорметана V с бутилмагниибромидом.* Аналогично предыдущему из 10,2 г (0,1 моля) VI и 0,3 моля бутилмагниибромида в 100 мл абс. эфира получено 3,5 г (28,7%) смеси винилаце-

тиленового, винилалленового и кумуленового углеводородов с т. кип. 61—80°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4720. Найдено %: С 88,16; Н 11,26.  $C_9H_{14}$ . Вычислено %: С 88,52; Н 11,47. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=C}$  2230,  $\nu_{CH_2}$  3095,  $\nu_{C=C}$  1610,  $\nu_{C-C=C}$  1955,  $\nu_{C-C-C}$  2070. Остаток в перегонной колбе (3 г) осмолился.

*Взаимодействие винилэтинилхлорметана с изобутилмагнийбромидом.* Вышеописанным способом из 10,2 г (0,1 моля) винилэтинилхлорметана и 0,3 моля изобутилмагний бромиды в 100 мл абс. эфира получено 4 г (32,2%) жидкости с т. кип. 54—83°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4735. Найдено %: С 88,08; Н 11,52.  $C_9H_{14}$ . Вычислено %: С 88,52; Н 11,47. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=C}$  2230,  $\nu_{CH_2}$  3100,  $\nu_{C=C}$  1600,  $\nu_{C-C=C}$  1955,  $\nu_{C-C-C}$  2065. Осталось 3 г смолы.

*Гидрирование 2,8-диметилноктадиена-4,5.* 1,5 г 2,8-диметилноктадиена-4,5 гидрировалось в 6 мл абс. этилового спирта в присутствии 0,12 г окиси платины (по Адамсу). Выделено 1 г 2,8-диметилноктана с т. кип. 173—175°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4155,  $d_4^{20}$  0,7429.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXV. ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ՑԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԱՋՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԱԿՆ ԵԹԵՐՆԵՐՈՒՄ ԱԿՕԲՍԻ ԿՈՒՐՍԸ ԿԱՐՔԱՆՈՆՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱՎԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՎՐԱ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Լ Ե. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է վինիլացետիլենային եթերներում ալկոքսի խմբի տեղակալումը ալկիլ խմբերով, որը բերել է վինիլալենների և կումուլացված տրիենների լուծազաման, ճուշդ է տրվել, որ ռեակցիայի ուղղութունը հիմնականում որոշում են տարածական ֆակտորները, իսկ էլեկտրոնային էֆեկտներին պատկանում է երկրորդական դեր:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXV. THE ROLE OF STERIC HINDRANCE IN THE SUBSTITUTION REACTION OF ALKOXY GROUPS OF VINYLACETYLENIC ETHERS BY CARBANION

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

The substitution reaction of alkoxy groups of vinylacetylenic ethers by alkyl radicals has been studied and the importance of steric hindrance demonstrated both in the reactions centre of the substrate and the Grignard reagent.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., 36, 1563 (1967).
2. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
3. С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОРХ, 3, 1968 (1967).
4. С. А. Варганян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 10, 126 (1957).
5. Н. И. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 693.

УДК 547333'31.

## АМИНИРОВАНИЕ *m*- и *p*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОВ ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Л. В. АСРАТЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов, Ереван

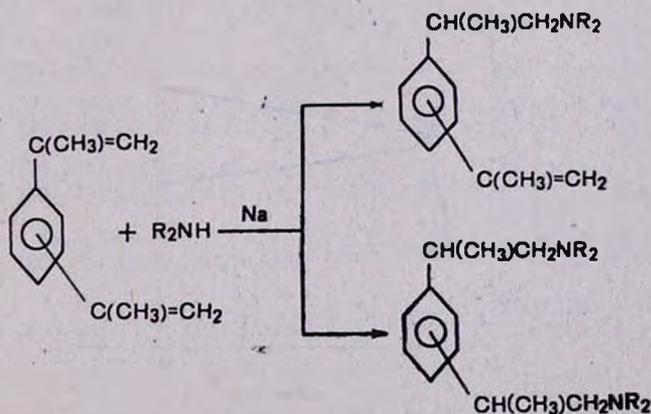
Поступило 23 I 1975

Изучено аминирование *m*- и *p*-диизопропенилбензолов (ДИБ) вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в зависимости от условий можно направить реакцию в сторону образования как моно-, так и диаминов.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Аминирование активированных олефинов и сопряженных диенов в присутствии каталитических количеств натрия является простым и удобным способом синтеза аминосоединений, содержащих  $\beta,\gamma$ -непредельные [1—3] и  $\beta$ -арилалкильные группы [4,5]. Было интересно проверить возможность образования  $\alpha,\omega$ -диаминов при помощи этой реакции. С этой целью нами изучено аминирование *m*- и *p*-диизопропенилбензолов вторичными аминами (диметиламин, диэтиламин, пиперидин и морфолин).

Оказалось, что оба изомера ДИБ легко и гладко аминируются в присутствии каталитических количеств натрия, причем, в зависимости от условий эксперимента удается направить реакцию в сторону образования либо моноаминов, либо диаминов (табл. 1).



Как видно из данных таблицы, легче всего происходит аминирование пиперидином. Труднее всех реагирует морфолин.

Таблица 1

Аминирование *m*- и *p*-динизопропенилбензолов вторичными аминами

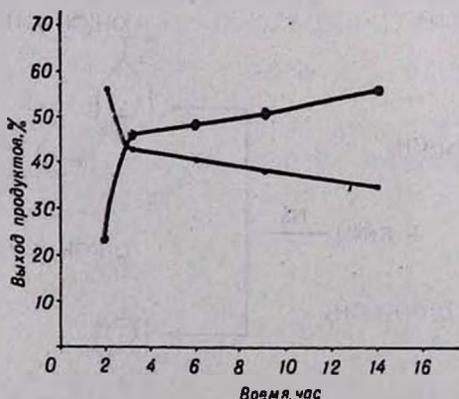
Изомер	Исходный амин	Условия реакции			Выходы полученных аминов, %	
		молярное соотношение ДИБ/амин	растворитель	продолжительность реакции, мин	моноамин	диамин
<i>p</i>	диметиламин	1:1*	бензол	150	78	13
<i>p</i>		1:4**		60		
<i>m</i>		1:1*	бензол	150	52	12
<i>m</i>		1:1*		150		
<i>m</i>		1:4*	—	360	—	87
<i>p</i>	диэтиламин	1:1***	—	120	54	12
<i>p</i>		1:4***	—	120	60	29
<i>m</i>		1:1***	—	120	36	19
<i>m</i>		1:3***	—	120	46	24
<i>p</i>	пиперидин	1:1*	бензол	20	79	6
<i>p</i>		1:1*		—		
<i>p</i>		1:4*	—	20	7	88
<i>m</i>		1:1*	бензол	20	49	5
<i>m</i>		1:1*		—		
<i>m</i>		1:3*	—	20	5	73
<i>p</i>	морфолин	1:1***	—	180	58	12
<i>p</i>		1:4***	—	180	39	35
<i>m</i>		1:1***	—	180	39	19
<i>m</i>		1:4***	—	180	31	38

\* Реакция протекает с саморазогреванием при 50–85°.

\*\* Исходный диметиламин пропускается при т. пл. *p*-ДИБ.

\*\*\* Реакция проводится при т. кип. исходного амина.

Для определения оптимальных условий синтеза ход реакции контролировался с помощью ГЖХ (рис.). Как видно из рисунка, первоначально превалирует моноамин, который со временем превращается в диамин.

Рис. Хроматографический контроль реакции диэтиламина с *m*-динизопропенилбензолом при молярном соотношении  $(C_2H_5)_2NH$ : *m*-ДИБ=4:1.

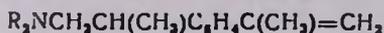
○ — моноаминированный продукт, ● — диаминированный продукт.

Высокие выходы продуктов реакции, доступность исходных и простота эксперимента позволяют предложить аминирование изомерных диизопропенилбензолов в качестве удобного препаративного метода получения *m*- и *p*-( $\beta$ -диалкиламиноизопропил)- $\alpha$ -метилстиролов и соответствующих  $\alpha,\omega$ -диаминов.

### Экспериментальная часть

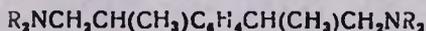
Аминирование *m*- и *p*-диизопропенилбензолов вторичными аминами. Смесь 0,1 моля ДИБ, 0,1—0,4 моля вторичного амина, 0,1 г неозда «Д» и 0,1 г натрия перемешивается (при осуществлении реакции в растворе берется 40 мл абс. бензола).

Таблица 2



R <sub>2</sub>	Изомер	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Вычислено, %			Найдено, %			Т. пл. пикрата, °C
					С	Н	N	С	Н	N	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i>	99—101/1	0,9214	1,5196	82,75	10,34	6,91	83,07	9,88	7,44	186—137 110
	<i>m</i>	89—90/1	0,9189	1,5177				82,18	10,91	6,64	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	<i>n</i>	151—153/2	0,9622	1,5372	83,95	10,29	5,76	83,59	10,41	5,72	136 148—149
	<i>m</i>	141—143/2	0,9703	1,5326				84,19	10,11	5,98	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i>	115—117/1	0,9243	1,5166	83,12	10,82	6,06	83,64	10,49	5,87	128 83
	<i>m</i>	99—100/1	0,9160	1,5117				83,44	11,09	6,27	
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i>	136—137/1	1,0182	1,5385	78,36	9,38	5,71	78,88	10,08	5,47	138 116
	<i>m</i>	145—147/2	1,0113	1,5360				77,96	10,01	5,63	

Таблица 3



R <sub>2</sub>	Изомер	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Вычислено, %			Найдено, %			Т. пл. пикрата, °C
					С	Н	N	С	Н	N	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i>	145 (4,5)	0,9069	1,4982	77,42	11,29	11,29	78,22	11,00	11,88	230 82
	<i>m</i>	128—129 (4)	0,9023	1,4961				77,81	10,66	11,49	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i>	169—171 (4)	0,8946	1,4953	78,95	11,84	9,21	80,32	11,96	8,87	139—140 88—89
	<i>m</i>	133—134 (3)	0,8918	1,4918				79,51	12,23	9,02	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	<i>n</i>	55—56*	—	—	80,48	10,98	8,54	81,03	10,82	8,46	174 115
	<i>m</i>	180—181 (2)	0,9632	1,5200				81,20	10,68	8,71	
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i>	67*	—	—	72,29	9,64	8,43	73,01	10,11	8,23	220 180
	<i>m</i>	203—205 (3)	1,0451	1,5269				72,06	9,72	7,99	

\* Т. пл. амина, °C.

В случае пиперидина начинается бурная экзотермическая реакция, температура реакционной смеси быстро поднимается до 70—80° и реак-

ция заканчивается за 10—20 мин. В случае диэтиламина и морфолина реакционная смесь кипятится от 2 до 3 час. Диметиламин в газообразном состоянии пропускается через реакционную смесь в течение 1—6 час. После завершения реакции перегонкой получены моно- и диамины, индивидуальность которых доказывалась при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—1,9 л/час, длина колонки 1 м, температура 100—280°, твердая фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н).

В ИК спектрах всех полученных аминов обнаружены полосы поглощения в области 1310—1360  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $-\text{C}-\text{N}$  группы. Кроме того, для моноаминов обнаружены полосы поглощения в областях 840, 1640, 3080  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $-\text{CR}=\text{CH}_2$  группы.

### Վ- եւ պ-դիէթիլամինի և մորֆոլինի արեւմտական ամինների ստացումը երկրորդային ամիններից

Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Վ- և պ-դիէթիլամինների արեւմտական ամիններից ստացումը երկրորդային ամիններից՝ մետաղական նատրիումի կատալիտիկ քանակութիւնների ներկայութեամբ: Ցույց է տրված, որ կախված պայմաններից ռեակցիան կարելի է ուղղել ինչպես մոնո-, այնպես էլ դիամինների ստացման ուղղութեամբ:

### AMINATION OF *m*- AND *p*-DIISOPROPENYLBENZENES BY SECONDARY AMINES

L. V. HASRATIAN, E. A. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

Amination of *m*- and *p*-diisopropenylbenzenes by secondary amines in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been studied.

It has been shown that the reaction can be directed toward formation of either mono- or diamines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 517 (1964).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 423 (1967).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 31 (1963).
4. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
5. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).

УДК 542.91+547.461.3

СИНТЕЗ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
 ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ  
 В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ АМИНОСПИРТЫ

Л. А. ВОСКАНЯН, Г. С. АБРАМЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1974

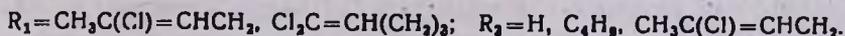
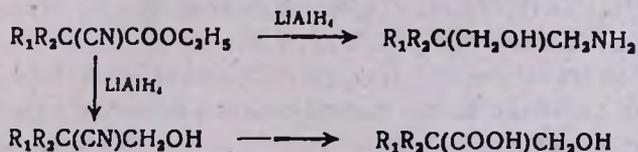
Изучено взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 и 1,1,5-трихлорпентена-1 с этиловым эфиром циануксусной кислоты. Изучены некоторые превращения полученных продуктов.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

Алкилирование этилового эфира циануксусной кислоты приводит обычно к продуктам дизамещения [1]. Установлено, что варьированием экспериментальных условий можно направить реакцию избирательно к образованию либо продуктов монозамещения, либо дизамещения.

В литературе имеются скудные данные о синтезе аминоспиртов путем восстановления производных циануксусной кислоты алюмогидридом лития [2,3].

Наши исследования показали, что в зависимости от мольных соотношений компонентов можно получить различные продукты восстановления—цианоспирты или аминоспирты. Так, при взаимодействии замещенных циануксусных эфиров с АГЛ в соотношении 1:2,5 получаются только аминоспирты, при мольных соотношениях же 1:0,5—цианоспирты, кислотный гидролиз которых приводит к оксикислотам.



Из полученных спиртов 2,8-дихлор-5-оксиметил-5-аминометилпропан-диен-2,7 взаимодействием с хлористым тиоилом был переведен в соответствующий хлорид, последний действием бензоилхлорида—в N-бензильное производное.

## Экспериментальная часть

*Этиловые эфиры замещенных циануксусных кислот.* К смеси 56,5 г (0,5 моля) этилового эфира циануксусной кислоты и 0,55 моля галогенида в течение 45 мин. при перемешивании и температуре бани 35—40° прибавлялся этилат натрия, приготовленный из 300 мл абс. этанола и 11,5 г (0,5 г-ат) натрия. Реакционная смесь нагревалась до нейтральной реакции (8—10 час.).

После отгонки спирта остаток растворялся в 200 мл воды, выделившийся маслянистый слой отделялся, водный несколько раз экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к основному продукту и высушивались над безводным сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток фракционировался в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Замещенные циануксусные эфиры

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub> C(Cl)=CHCH <sub>2</sub>	H	63,2	104—106	1,4618	1,1096	53,40	53,59	6,01	6,95
Cl <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	67,0	161—163	1,4758	1,1908	48,20	48,00	5,40	5,20
CH <sub>3</sub> C(Cl)=CHCH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	57,4	125—127	1,4570	1,0211	60,40	60,58	8,00	7,80

*Этиловый эфир бис(γ-хлоркротил)циануксусной кислоты.* К этилату натрия, полученному из 360 мл абс. этанола и 23 г (1 г-ат) натрия, прибавлялось 113 г (1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты и 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь нагревалась 8—10 час. до нейтральной реакции. Получено 249 г (72%) этилового эфира бис(γ-хлоркротил)циануксусной кислоты с т. кип. 142—145°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4816, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1311, MR<sub>D</sub> 73,16, выч. 73,04. Найдено %: С 53,60; Н 6,00 C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 53,76; Н 5,86.

*Замещенные аминокислоты.* К смеси 4,75 г (0,125 моля) АГЛ и 100 мл абс. эфира при перемешивании прикапывалось 0,5 моля этилового эфира замещенной циануксусной кислоты в 100 мл абс. спирта. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 24 часа, затем растворялась в 30 мл воды. Выделившийся маслянистый слой отделялся, водный экстрагировался хлороформом. Соединенные вытяжки высушивались. Остающиеся после удаления растворителя кристаллы перекристаллизовывались из смеси ацетон-эфир (1:3) (табл. 2).

*Гидрохлорид 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7.* Смесь 4,2 г (0,0166 моль) 2,8-дихлор-5-оксиметил-5-аминометилнонадиена-2,7, 50 мл абс. бензола и 4 г (0,034 моля) хлористого тионила нагревалась на водяной бане 15—20 мин. Растворитель удалялся, остав-

шиеся кристаллы высушивались в вакууме. Получено 2,8 г (78%) гидрохлорида 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7 с т. пл. 95—98° (бензол). Найдено %: С 42,90; Н 6,12.  $C_{11}H_{19}NCl_4$ . Вычислено %: С 42,99; Н 6,18.

Таблица 2

## Аминоспирты

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %					
				С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	H	43,2	65—66	51,29	51,37	8,39	8,56	8,42	8,56
$Cl_2C=CH(CH_2)_3$	H	38,4	68—70	45,20	45,28	6,90	7,07	6,52	6,60
$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	$C_4H_9$	46,5	103—104	59,90	60,10	9,86	10,00	6,20	6,37
$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	$CH_3C(Cl)=CHCH_2$	46,2	101—102	52,24	52,38	7,48	7,54	5,60	5,56

*2,8-Дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиен-2,7.* К раствору 4 г гидрохлорида 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7 в малом количестве воды прибавлялся 10% раствор карбоната натрия до основной реакции. Полученные кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались. Получено 3,4 г (90%) 2,8-дихлор-5-хлорметил-5-аминометилнонадиена-2,7 с т. пл. 97—98°. Найдено %: С 48,69; Н 6,57.  $C_{11}H_{18}NCl_3$ . Вычислено %: С 48,79; Н 6,65.

*2-Хлор-5-оксиметил-5-цианононен-2.* К 0,76 г (0,02 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира при перемешивании прикапывалось 11,4 г (0,04 моля) этилового эфира 2-циано-2-бутил-5-хлоргексеновой-4 кислоты в 50 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 10 час. После обычной обработки получено 6,7 г (76,4%) 2-хлор-5-оксиметил-5-цианононена-2 с т. кип. 165—175/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4810,  $d_4^{20}$  1,1085,  $MR_D$  59,60, выч. 59,18. Найдено %: С 62,70; Н 37,0.  $C_{11}H_{18}NOCl$ . Вычислено %: С 62,40; Н 3,50.

*2-Хлор-5-оксиметил-5-карбоксилнонен-2.* Смесь 1,85 г (0,008 моля) 2-хлор-5-оксиметил-5-цианононена-2, 3 мл соляной кислоты, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 2,5 мл воды нагревалась 10 час., затем разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. После удаления растворителя остаток закристаллизовывался. Получено 1,2 г (60%) 2-хлор-5-оксиметил-5-карбоксилнонена-2 с т. пл. 60—62° (ацетон-эфир). Найдено %: С 56,20; Н 7,70.  $C_{11}H_{19}O_3Cl$ . Вычислено %: С 56,29; Н 8,10.

*1,1-Дихлор-6-оксиметил-6-цианогексен-1.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 9 г (0,036 моля) этилового эфира 2-циано-7,7-дихлоргептена-6 в 100 мл абс. эфира и 0,634 г (0,018 моля) АГЛ в 25 мл абс. эфира получено 5,6 г (75%) 1,1-дихлор-6-оксиметил-6-цианогексена-1 с т. кип. 140—145°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  1,1707,  $MR_D$  50,28, выч. 50,41. Найдено %: С 46,15; Н 5,30.  $C_8H_{11}NO$ . Вычислено %: С 46,10; Н 5,28.

1,1-Дихлор-6-оксиметил-6-карбоксилгексен-1. Опыт проводился аналогично получению 2-хлор-5-оксиметил-5-карбоксилнонена-2. Из 0,5 г (0,0024 моля) 1,1-дихлор-6-оксиметил-6-цианогексена-1, 3,5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл соляной кислоты и 0,8 мл воды получено 0,34 г (62,5%) 1,1-дихлор-6-оксиметил-6-карбоксигексена-1 с т. пл. 51—52°. Найдено %: С 41,50; Н 4,90.  $C_8H_{12}O_3Cl_2$ . Вычислено %: С 42,30; Н 5,28.

ՄՈՆՈ- եւ ԴԻՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԶԻԱՆՔԱՑԱԽԱԲՔՈՒՆՆԵՐԻ ԷՔԻԼԻՍՔԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ԱՄԻՆԱՍԿՐՈՒՆՆԵՐԻ

Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Ս. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի փոխազդեցությունը 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և 1,1-դիքլորպենտեն-1-ի հետ, Հաստատված է, որ մոնո- և դիտեղսկալված ցիանքացախաթթուների էթիլէսթերների և  $LiAlH_4$ -ի համապատասխանաբար 1:2,5 մոլային հարաբերության փոխազդեցության դեպքում արդյունքում ստացվում են ամինասպիրտներ, իսկ 1:0,5 մոլային հարաբերության դեպքում՝ ցիանասպիրտներ:

## SYNTHESIS OF MONO- AND DISUBSTITUTED CYANOACETIC ACID ESTERS AND THEIR TRANSFORMATION INTO THE CORRESPONDING AMINOALCOHOLS

L. A. VOSKANIAN, G. S. ABRAHAMIAN and M. T. DANGHIAN

The reaction of cyanoacetic acid esters with 1,3-dichlorobutene-2 and 1,1-dichloropentene-1 has been studied. By changing the sequence of the addition of the reagents, it is possible to increase the yields of monosubstituted derivatives.

It has been shown that, when the molar ratio of mono- and disubstituted cyanoacetic acid esters and  $LiAlH_4$  is 1:2,5; aminoalcohols, are formed while when the ratio in 1:0,5 the reaction product are cyanoalcohols.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Weizmann, M. Sulzbacher, E. Begmann, J. Chem. Soc., 1947, 772.
2. A. Dornou, G. Messwarb, H. Frey, Chem. Ber., 83, 445 (1950).
3. Н. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, М., 1959, стр. 379.

УДК

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ  
O,S,N-СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Р. А. КУРОЯН, С. А. МИНАСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 3 XII 1974

\*Описаны реакции эфиров глицидных кислот O,S,N-содержащих шестичленных гетероциклов с хлористым водородом, бутиламином и этилмагнийбромидом.

Табл. 2, библиограф. ссылки 2.

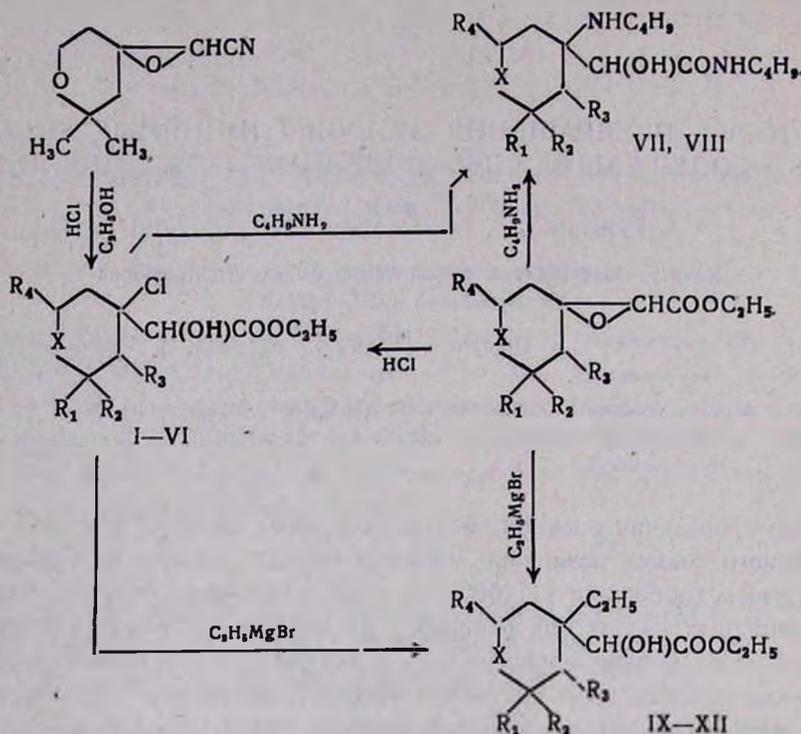
При проведении реакции эфиров глицидных кислот с участием этиленоксисного кольца возникает вопрос о порядке раскрытия кольца. В предыдущем сообщении [1] был дан исчерпывающий ответ для нитрилов глицидных кислот при реакции с хлористым водородом в эфире—этиленоксисное кольцо раскрывалось у гетероцикла с образованием  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -оксинитрила. Для сравнения эфиров и нитрилов глицидных кислот в настоящей работе эфирный раствор эфира глицидной кислоты был подвергнут воздействию хлористого водорода. Продуктом реакции оказался эфир  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -оксикислот (I—VI), идентичный полученному из спиртового раствора нитрила глицидной кислоты.

Было показано также, что в обычных условиях эфиры глицидных кислот в присутствии аминов подвергаются аминолизу с образованием амидов глицидных кислот [2]. Оказалось, что при применении аминов с более сильными основными свойствами и в более жестких условиях в реакцию вступает и этиленоксисное кольцо.

Для доказательства структуры продуктов реакции соответствующий хлоргидрин (I) в тех же условиях был подвергнут воздействию бутиламина. В обоих случаях в ИК спектрах проявляются характерные полосы поглощения ОН- и NH групп и отсутствует поглощение этиленоксисного кольца.

Представляет интерес и определение порядка раскрытия этиленоксисного кольца при взаимодействии эфиров глицидных кислот с реактивом Гриньяра. По данным ИК спектроскопии и элементного анализа, при взаимодействии эфиров глицидных кислот с эквивалентным количеством этилмагнийбромидом при 0° в реакцию вступает только этиленоксисное кольцо с образованием эфиров оксикислот. И в этом случае для встречного синтеза был применен хлоргидрин (I).

Полученные данными методами продукты идентичны по своим физико-химическим данным и ГЖХ анализу.



Таким образом, во всех вышеупомянутых реакциях этиленокисное кольцо раскрывается у гетероцикла таким образом, что гидроксильная группа становится в  $\alpha$ -положение по отношению к карбоксильной группе.

### Экспериментальная часть

*2,2-Диметил-4-хлор-4[( $\alpha$ -окси- $\alpha$ -карбэтокси)метил]тетрагидропиран (I).* а) Через эфирный раствор 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты при 15–20° пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения, затем реакционную смесь при 0° обрабатывают 20% раствором углекислого калия до нейтральной реакции, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 16,6 г эфира оксикислоты (I).

Остальные эфиры оксикислот (II, V, VI) с тетрагидропирановым и тетрагидрогипирановым циклами получают аналогично. При получении эфиров оксикислот (III, IV) с пиперидиновым циклом в качестве растворителя применяется этиловый спирт.

б) Смесь 4,2 г (0,025 моля) нитрила 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты и 25 мл этилового спирта при 0–5°

Таблица 1

## Хлоргидрины I-VI

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %									
								C		H		N		S		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	66,3	120—123/3	1,4750	52,55	52,69	7,80	7,64	—	—	—	—	13,80	14,14
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	64,9	122—125/2	1,4770	54,80	54,44	8,26	7,99	—	—	—	—	13,64	13,39
CH <sub>3</sub> N	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61,3	174—175*	—	54,81	54,64	8,22	8,41	5,72	5,31	—	—	13,84	13,44
CH <sub>3</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	54,6	169—170*	—	55,94	56,21	8,28	8,71	4,87	5,04	—	—	13,13	12,76
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	71,8	156—159/6	1,5050	49,87	49,52	7,41	7,18	—	—	11,88	12,01	12,96	13,29
S	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	72,8	131—135/3	1,5040	49,42	49,52	7,27	7,18	—	—	12,36	12,01	12,86	13,29

\* Т. пл., °С.

насыщают хлористым водородом. Затем отгоняют этиловый спирт, остаток растворяют в 10 мл воды и экстрагируют эфиром. Получено 2,6 г (41,6%) эфира оксикислоты (I), т. кип. 128—131°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4750. Найдено %: С 52,91; Н 7,22; Cl 14,22.  $C_{11}H_{19}ClO_4$ . Вычислено %: С 52,69; Н 7,64; Cl 14,14.

Выходы и некоторые физико-химические данные эфиров оксикислот приведены в табл. 1.

*N*-Бутиламид  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -(2,2-диметил-4-аминобутил-4-тетрагидропиранил)уксусной кислоты (VII). а) Смесь 5,4 г (0,025 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты, 3,7 г (0,05 моля) бутиламина и несколько капель воды нагревают 10 час. при 140°. После охлаждения реакционную смесь подкисляют 18% раствором соляной кислоты до кислой реакции, экстрагируют эфиром и отделяют нижний слой, который обрабатывают избытком углекислого калия и трижды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 2,8 г (36,0%) амида VII, т. кип. 191—194°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4870. Найдено %: С 65,00; Н 10,80; N 8,94.  $C_{17}H_{34}N_2O_3$ . Вычислено %: С 64,93; Н 10,90; N 8,91.

б) Смесь 5 г (0,02 моля) 2,2-диметил-4-хлор-4[( $\alpha$ -окси- $\alpha$ -карбэтоксиметил]тетрагидропиранина и 4,4 г (0,06 моля) бутиламина нагревают 4 часа при 140°. Получено 2,1 г (30%) амида VII, т. кип. 183—186°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4870. Найдено %: С 64,71; Н 10,65; N 9,04.  $C_{17}H_{34}N_2O_3$ . Вычислено %: С 64,93; Н 10,90; N 8,91.

*N*-Бутиламид  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -(1,2,5-триметил-4-аминобутил-4-пиперидил)уксусной кислоты (VIII). Аналогично из 7,3 г (0,032 моля) этилового эфира 4,6,7-триметил-1-окса-6-азаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты и 4,7 г (0,065 моля) бутиламина получено 4,8 г (45,7%) амида VIII. Т. кип. 193—195°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4910. Найдено %: С 66,30; Н 11,28; N 12,39.  $C_{18}H_{37}N_3O_2$ . Вычислено %: С 66,01; Н 11,38; N 12,83.

2,2-Диметил-4-этил-4[( $\alpha$ -окси- $\alpha$ -карбэтоксиметил]тетрагидропиранин (IX). а) К охлажденному до 0° раствору этилмагнийбромиды, приготовленному из 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила, 2,4 г (0,1 г-ат) магния и 40 мл сухого эфира, при перемешивании медленно добавляют 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 0—5°. По окончании реакции перемешивание продолжают еще 1 час при комнатной температуре, затем охлаждают до 5—10°, образовавшийся комплекс разлагают водой и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 16,7 г (68,6%) эфира оксикислоты IX.

Аналогично получены остальные эфиры оксикислот (X—XII).

б) Аналогично из 0,97 г (0,04 г-ат) магния, 4,4 г (0,04 моля) бромистого этила, 10 мл сухого эфира и 10 г (0,04 моля) 2,2-диметил-4-хлор-4[( $\alpha$ -окси- $\alpha$ -карбэтоксиметил]тетрагидропиранина получено 4,1 г (42,5%)

эфира оксикислоты (IX). Т. кип. 121—124°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4725. Найдено %: С 63,81; Н 9,71.  $C_{13}H_{24}O_4$ . Вычислено %: С 63,90; Н 9,90.

Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эфиры  $\alpha$ -оксикислот IX—XII

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	А н а л и з, %					
								С		Н		S	
								найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	68,6	116—117/3	1,4725	63,94	63,90	9,60	9,90	—	—
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	62,0	133—137/4	1,4740	64,90	65,08	9,87	10,15	—	—
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	76,9	142—144/4	1,5060	59,80	59,96	9,20	9,29	12,27	12,31
S	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	67,3	138—140/4	1,5040	59,72	59,96	8,98	9,29	12,02	12,31

O, S, N-ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐՈՎ ԳԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են O, S, N-պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ տեղակալիչներ պարունակող գլիցիդային թթուների էսթերների ռեակցիաները քլորջարժնի, բուտիլամինի և էթիլմագնեզիումի բրոմիդի հետ: Ցույց է տրված, որ էթիլենօքսիդային օղակը բոլոր դեպքերում բացվում է այնպես, որ OH խումբը կանգնում է կարբոնիլի նկատմամբ  $\alpha$ -դիրքում:

SOME TRANSFORMATIONS OF GLYCIDIC ACID ESTERS OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPAUNDS CONTAINING O, S and N

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

The reactions of six-membered heterocyclic glycidic acid esters containing O, S and N with hydrogen chloride, butyl amine and ethyl magnesium bromide have been studied. It has been shown that in all cases the ethylene oxide ring opens is such a way that the OH group stands in  $\alpha$ -position with respect to the carbonyl.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. A. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).  
2. P. A. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 233 (1974).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XLIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АНАЛОГОВ ОРОТОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. А. ГРИГОРЯН, Р. Г. МИРЗОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН  
 и А. А. АРОЯН

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

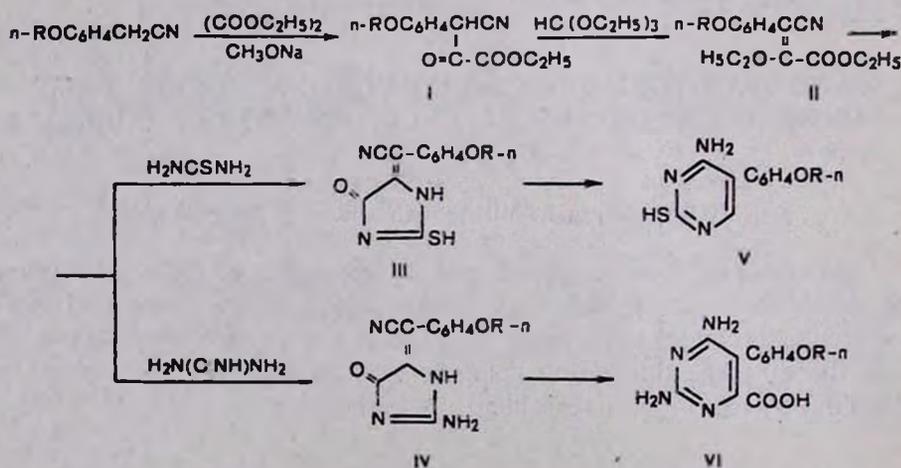
Поступило 3 XII 1974

Алкилированием этоксиалил-*n*-алкоксифенилацетонитрилов ортомуравным эфиром получены  $\alpha$ -(*n*-алкоксифенил)- $\beta$ -карбэтокси- $\beta$ -этоксиякрилонитрилы. При циклизации последних с тиомочевинной и гидрохлоридом гуанидина образуются соответствующие 2-меркапто- и 2-аминогидантоины. Нагреванием с раствором едкого кали они превращены в производные оротовой кислоты.

Рис. 2, табл. 5, библиограф. ссылок 10.

С целью изучения противоопухолевой активности нами синтезирован ряд пириимидинов VI, отличающихся от ранее описанных [1] наличием *n*-алкоксифенильной и карбоксильной групп [2—4].

Синтез осуществлен согласно схеме [5]



Конденсацией *n*-алкоксибензилцианидов с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты в присутствии метилата натрия синтезированы карб-

этоксалилацетонитрилы I. Исследование условий этой реакции показало, что для ее осуществления требуется избыток щавелевого эфира и 10-час. нагревание. Попытка циклизации I с тиомочевинной в безводном этаноле в присутствии этилата натрия не увенчалась успехом. Поэтому предварительно они были превращены в II алкилированием ортомуравьиным эфиром по Расселю [6]. Бутирование I нормальным бутиловым спиртом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты проходит также с хорошим выходом (85,5%), но требует 30-час. нагревания. Введением II в реакцию с тиомочевинной или гидрохлоридом гуанидина получены гидантоины III и IV. Наличие C=N групп в ИК спектрах III и IV показано полосой поглощения в области 2210—2230  $\text{см}^{-1}$ . Строение гидантоинов III и IV доказано масс-спектрометрическим методом.

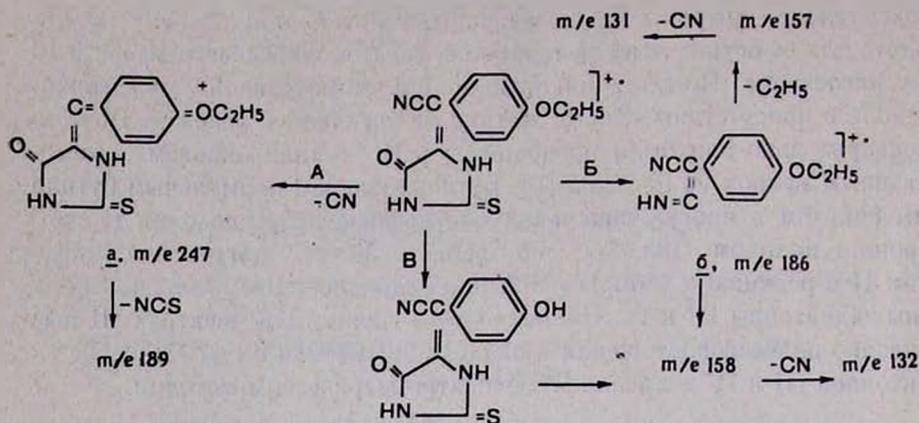
Таблица 1\*

Масс-спектры тιο- и аминокидантоинов III и IV

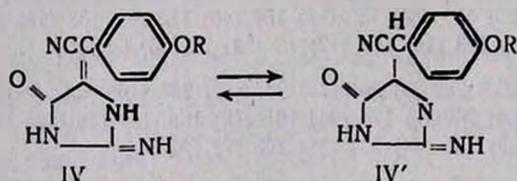
Соединение	М а с с - с п е к т р ы
III, R=CH <sub>3</sub>	259 (100) 258 (12) 244 (4) 233 (32) 175 (13) 173 (20) 172 (78) 157 (33) 147 (28) 146 (74) 145 (33) 132 (14) 129 (11) 102 (20)
R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	273 (100) 247 (60) 245 (44) 244 (12) 189 (44) 186 (40) 162 (7) 161 (8) 160 (25) 159 (34) 158 (85) 157 (40) 133 (8) 132 (18) 131 (40) 130 (12) 129 (7) 103 (10) 102 (12) 78 (24) 76 (15) 60 (20)
R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	287 (100) 262 (8) 261 (74) 244 (12) 245 (100) 244 (24) 219 (12) 218 (8) 203 (50) 200 (7) 174 (24) 161 (18) 160 (12) 159 (24) 158 (100) 157 (16) 133 (28) 132 (54) 131 (38) 103 (7) 102 (4)
IV, R=CH <sub>3</sub>	242 (80) 241 (7) 227 (3) 216 (3) 172 (40) 171 (7) 157 (15) 147 (100) 146 (40) 145 (18) 133 (8) 132 (26) 121 (10) 116 (22) 104 (8) 103 (4) 102 (6)
R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	270 (44) 269 (4) 244 (8) 228 (50) 227 (7) 202 (12) 201 (10) 175 (34) 159 (16) 158 (44) 157 (10) 132 (20) 133 (100) 132 (26) 131 (7) 107 (22) 106 (18) 105 (16)
R=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	284 (44) 228 (50) 202 (5) 201 (4) 190 (5) 189 (35) 185 (8) 158 (35) 132 (15) 133 (100) 132 (28) 131 (4) 107 (10) 106 (8) 105 (5)

\* Цифры в скобках обозначают интенсивности ионов, а перед скобками — массы ионов.

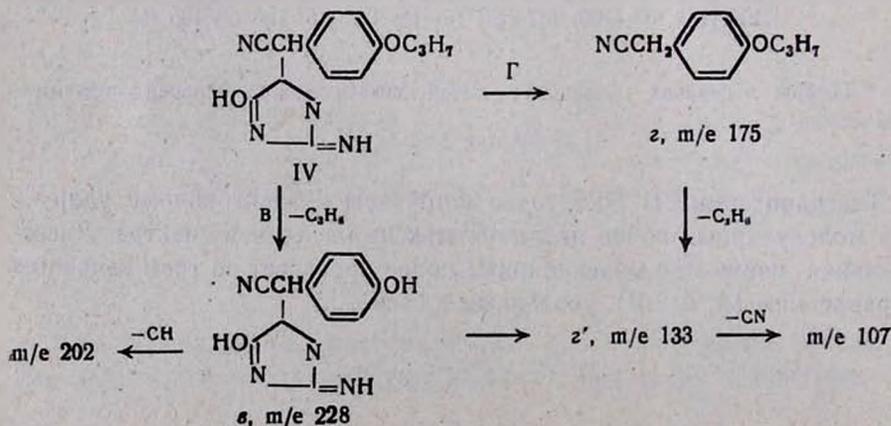
Тиогидантоины III достаточно устойчивы к электронному удару — пики молекулярных ионов являются максимальными в спектре. Диссоциативная ионизация молекулярных ионов протекает по трем основным направлениям (А, Б и В), указанным в схеме.



С ростом длины алкильного радикала R распад по пути Б подавляется, а при  $R=C_3H_7$  не протекает вовсе. Распад по пути В, включающий перегруппировку Мак-Лафферти, протекает, начиная с  $R=C_2H_5$ . Поведение аминокидантоинов IV существенно отличается от тиогидантоинов III. По-видимому, это вызвано тем, что спектры аминокидантоинов сняты при более высокой температуре, при которой могут протекать перегруппировочные процессы [7], в частности таутомерные превращения [8]



Из вышеуказанных данных становится ясным возникновение нового пути распада (Г) молекул аминокидантоинов IV и существенное снижение стабильности молекулярных ионов, что, вероятно, объясняется нарушением сопряжения между алкоксифенильным радикалом и кольцом гидантоина. Распад аминокидантоинов IV ( $R=C_3H_7$ ) может быть представлен следующей схемой:



Из масс-спектров IV видно, что распад по пути А практически не протекает, а при  $R=CH_3$  имеет место распад по пути Б (ион б с  $m/e$  172). Наличие последнего в спектре IV ( $R=CH_3$ ) говорит о том, что в газообразном состоянии аминоксидантоины, вероятно, существуют в виде таутомерных форм (IV и IV').

Таким образом, как видно из масс-спектров гидантоинов III и IV, фрагментация молекулярных ионов протекает по нескольким направлениям—как с сохранением гидантоинового цикла, так и с расщеплением его связей.

Дополнительные данные, подтверждающие структуры гидантоинов III и IV, получены ЯМР спектроскопией. Спектры были сняты в двух растворителях—диметилсульфоксиде и пиридине. Ароматические протоны (IV,  $R=CH_3$ ) (область 7,21 м. д.) образуют два дублета, характерных для пары замещенных бензолов. Группа  $NH_2$  в виде умеренного горба проявляется в области 8,35 м. д. Группа  $NH$  резонирует в области 11,4 м. д. (рис. 1). Метильные протоны (рис. 2) образуют синглет в области 2,9 м. д.

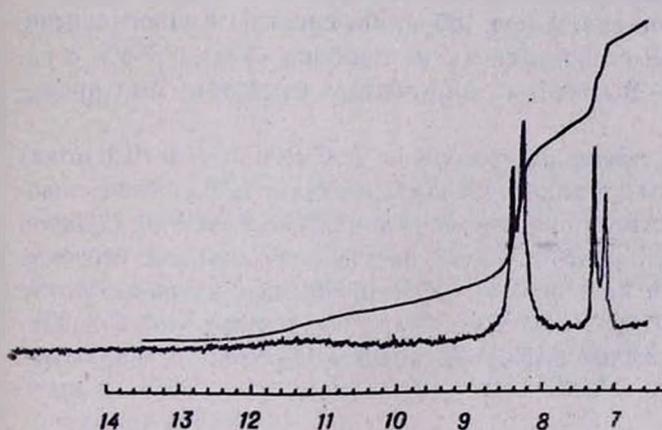


Рис. 1. ПМР спектр гидантоина IV ( $R=CH_3$ ). Растворитель—диметилсульфоксид.

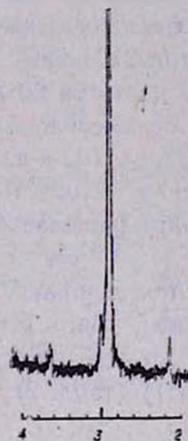


Рис. 2. ПМР спектр гидантоина IV ( $R=CH_3$ ). Растворитель—пиридин.

2-Аминоксидантоины IV превращены в соответствующие аналоги оротовой кислоты VI нагреванием в 1 *n* едком кали при 60—70° в течение 2—3 час. В аналогичных условиях из меркаптогидантоинов III получены 2-меркапто-4-аминопиримидины V [9]. В отличие от пиримидинов VI нам не удалось при этом сохранить карбоксильную группу. Несмотря на то, что т. пл. синтезированного нами V ( $R=CH_3$ ) совпадает с т. пл. 2-меркапто-5-(*l*-метоксифенил)-6-пиримидинкарбоновой кислоты, описанной в литературе [10], в ИК спектре V не обнаружено характерное поглощение для карбоксильной группы. Кроме того, пики молекулярных ионов V в масс-спектре соответствуют 2-меркапто-4-амино-5-(*l*-алкокси-

фенил)пиримидинам. Строение соединений VI было подтверждено данными ИК спектров. Валентные колебания  $C=O$  дают полосу поглощения в области  $1685\text{ см}^{-1}$  ( $R=CH_3$ ). Между  $3500\text{—}2800\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая область поглощения, характерная для  $OH$  группы. На общем фоне этого поглощения выделяются полосы в областях  $3180$ ,  $3370$  и  $3420\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $NH_2$  и ассоциированным  $NH$  группам. Частоты колебаний бензольного ядра в VI ( $R=CH_3$ ) находятся в областях  $1590$ ,  $1610\text{ см}^{-1}$ .

### Экспериментальная часть

Газо-жидкостная хроматография осуществлена на хроматографе «Хром-31», детектор-катарометр. Колонка длиной  $1,2\text{ м}$  и внутренним диаметром  $6\text{ мм}$  с хроматоном, силанизированным ГМДС и пропитанным силиконовым эластометром. Температура  $225^\circ$ , скорость  $He\ 9,5\text{ мл/мин}$ . ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде суспензии в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на приборе MX-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов  $30\text{ эв}$ . Спектры тиогидантоинов сняты при  $150\text{—}160^\circ$ , спектры аминогидантоинов при  $210\text{—}220^\circ$ . ЯМР спектры сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой  $60\text{ Мгц}$ . В качестве внутреннего стандарта был применен тетраметилсилан.

*Этоксалил-п-алкоксифенилацетонитрилы I.* Смесь  $16,2\text{ г}$  ( $0,3$  моля) метилата натрия,  $0,3$  моля *p*-алкоксифенилцианида и  $120\text{ мл}$  диэтилового эфира щавелевой кислоты при перемешивании нагревают на водяной бане  $10\text{—}11$  час. По охлаждении смесь подкисляют ледяной уксусной кислотой, эфирный слой высушивают над сернокислым натрием. После удаления эфира и избытка щавелевого эфира под уменьшенным давлением остаток перекристаллизовывают из смеси петролейный эфир—бензол ( $1:1$ ) (табл. 2).

Таблица 2

Этоксалил-п-алкоксифенилацетонитрилы I

R	Выход, %	Т. пл., $^\circ C$	А н а л и з, %					
			C		H		N	
			най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
$CH_3$	54,0	92—93	63,36	63,15	5,65	5,29	5,90	5,66
$C_2H_5$	50,5	128—129	64,48	64,35	5,90	5,78	5,07	5,36
$C_3H_7$	51,2	105—106	65,79	65,44	5,91	6,22	5,38	5,08
<i>изо</i> - $C_3H_7$	56,4	102—103	65,77	65,44	5,98	6,22	4,70	5,08
$C_4H_9$	57,6	97—98	66,06	66,42	6,39	6,62	4,56	4,84
<i>изо</i> - $C_4H_9$	51,8	95—96	66,75	66,42	6,32	6,62	4,82	4,84

*α*-(*n*-Алкоксифенил)-β-карбэтокси-β-этоксиакрилонитрилы II. Смесь 0,2 моля I и 74 мл ортомуравьиного эфира нагревают 2 часа при 180—190°, собирая фракцию, кипящую при 60—80°. Когда температура паров достигает 80°, реакцию считают законченной. После отгонки избытка ортомуравьиного эфира в вакууме (40 мм) продукт реакции перегоняют при 1—2 мм (табл. 3).

Таблица 3  
α-(*n*-Алкоксифенил)-β-карбэтокси-β-этоксиакрилонитрилы II

R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	А н а л и з, %					
			С		Н		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	89,4	190—191	65,11	65,44	6,45	6,22	5,31	5,08
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,3	200—201	66,40	66,42	6,70	6,61	4,72	4,84
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87,1	203—204	67,65	67,30	6,99	6,97	4,75	4,61
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89,8	197—198	67,07	67,30	7,20	6,97	4,93	4,61
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92,2	207—208	68,40	68,11	7,59	7,27	4,60	4,41
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,5	205—206	68,07	68,11	7,00	7,27	4,78	4,41

2-Меркапто-4-(*n*-алкоксифенилцианметилиден)гидантоины (III). К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 130 мл безводного спирта, прибавляют 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и 0,1 моля II. Реакционную массу при перемешивании нагревают 6—7 час. Добавляют 300 мл воды и отфильтровывают нерастворившуюся часть. Фильтрат кипятят с углем 15 мин., фильтруют и подкисляют уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отсасывают, высушивают и промывают безводным бензолом (табл. 4).

2-Амино-4-(*n*-алкоксифенилцианметилиден)гидантоины (IV). Смесь этилата натрия, приготовленного из 1,15 г (0,05 г-ат) натрия и 50 мл безводного спирта, 4,5 г (0,05 моля) гидрохлорида гуанидина и 0,05 моля III при перемешивании нагревают 6 час. Затем отгоняют спирт, прибавляют 100 мл воды и подкисляют уксусной кислотой. Кристаллы отфильтровывают и очищают промыванием безводным бензолом (табл. 4).

2,4-Диамино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидин-6-карбоновая кислота (VI). 0,002 моля соответствующего гидантоина V в 15 мл 1 *n* едкого кали нагревают при 60° 2—3 часа. По охлаждении отфильтровывают нерастворившуюся часть, фильтрат осаждают 35% серной кислотой. Выпавшие кристаллы отсасывают, кипятят в 5% бикарбонате натрия с углем. Отфильтровывают и горячий раствор подкисляют уксусной кислотой (табл. 5).

Таблица 4

2-Меркапто- и 2-амино-4-(*п*-алкоксифенил)дипанметилен)гидантоины III, IV

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %							
				C		H		N		S	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	SH	72,7	232—233	—	—	—	—	16,01	16,20	12,14	12,36
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	67,8	256—257	—	—	—	—	15,08	15,37	11,55	11,73
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	77,0	229—230	—	—	—	—	14,92	14,62	11,12	11,16
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	65,1	251—252	—	—	—	—	14,80	14,62	11,46	11,16
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	73,2	260—261	—	—	—	—	13,71	13,94	10,56	10,64
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	75,2	254—255	—	—	—	—	14,25	13,94	10,65	10,64
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	75,4	304—305	59,70	59,49	4,40	4,16	23,47	23,13	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	60,0	235—236	60,63	60,92	4,62	4,72	21,54	21,86	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	72,3	230—231	62,57	62,21	4,93	5,22	20,61	20,73	—	—
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	69,8	245—247	62,02	62,21	5,49	5,22	20,92	20,73	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	76,1	280—281	63,14	63,36	5,38	5,67	19,67	19,70	—	—
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	64,3	290—291	63,61	63,36	5,53	5,67	19,48	19,70	—	—

Таблица 5

2,4-Диамино-5-(*п*-алкоксифенил)пиримидин-6-карбоновая кислота VI

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			C		H		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub> *	63,5	284—286	55,05	55,38	4,50	4,64	21,24	21,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64,4	282—283	56,74	56,92	5,20	5,14	20,24	20,42
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63,8	266—267	58,50	58,32	5,41	5,59	19,17	19,43
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69,8	263—264	58,45	58,32	5,80	5,59	19,41	19,43
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62,7	245—246	59,85	59,59	6,26	6,00	18,31	18,53
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67,5	272—273	59,34	59,59	5,72	6,00	18,82	18,53

\* По литературным данным, т. пл. 248—249° [10].

## ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

## XLIII. ՕՐՈՏԱԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՆԱՌԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Զ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Մ. Զ. ԿԱԼԴՐԻԿԱՆ և Զ. Ա. ԶՈՐՈՅԱՆ

Հակաքակտերիակ և հակառուտոցքային հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 2,4-դիամինա-5-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-6-պիրիմիդինկարբոնաթթուներ:  $\alpha$ -(պ-ալկոքսիֆենիլ)- $\beta$ -կարբէթօքսի- $\beta$ -էթօքսիակ-

ըիլանիտրիլները և թիոմիզանյութի կամ գուանիդինի հիդրոքլորիդի փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան 2-մերկապտա-, 2-ամինահիդանտոինները: 2-Ամինահիդանտոինները տաքացնելով 16 կալիումի հիդրօքսիդի հետ վեր են ածվել 2,4-դիամինապիրիմիդինների: Ուսումնասիրված են հիդանտոինների ԻԿ, ՄՌ և մասս-սպեկտրները:

## PYRIMIDINE DERIVATIVES

### XLIII. SYNTHESIS OF SOME OROTIC ACID ANALOGUES

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

2,4-Diamino-5-(*p*-alkoxyphenyl)-6-carboxylic acids have been obtained with the purpose of studying their biological properties. Condensation of  $\alpha$ -(*p*-alkoxyphenyl)- $\beta$ -carbethoxy- $\beta$ -ethoxyacrylonitrile with thiourea and guanidine hydrochloride led to the corresponding 2-mercapto- and 2-aminohydantoins.

The acrylonitrile derivative has been synthesized by alkylation of ethoxalyl-*p*-alkoxyphenylacetoneitriles.

2-Aminohydantoins have been also transformed into 2,4-Diamino-5-(*p*-alkoxyphenyl)-carboxylic acids by hydrolysis with 1N aqueous potassium hydroxide.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 913 (1971); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); 22, 498 (1969); А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 341 (1969); 24, 72 (1971); А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 24, 161 (1971).
2. H. S. Loring, J. G. Pierce, J. Biol. Chem., 153, 61 (1944); H. J. Rogers, Nature, 153, 251 (1944); L. L. Wood, D. W. Wilson, J. Biol. Chem., 193, 435 (1951).
3. J. E. Stone, V. R. Potter, Cancer Research, 17, 800 (1957).
4. C. Heldelberger, D. Mooren, L. Grleslach, B. J. Montag, Proc. Am. Assoc. Cancer Research, 18, 305 (1958).
5. B. R. Baker, J. H. Jordaan, J. Het. Chem., 2, 21, 162 (1965).
6. P. B. Russel, N. Whittaker, J. Am. Chem. Soc., 74, 1310 (1952).
7. Nahn, Gltman, J. Am. Chem. Soc., 47, 2953 (1925).
8. В. М. Степанов, Н. С. Вульфсон, В. А. Пучков, А. И. Зекун, ЖОХ, 34, 3771 (1964).
9. М. А. Калдрикян, С. А. Хуршудян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 513 (1971).
10. S. Borodkin, S. Jonson, C. H. Cocolas, R. L. McKel, J. Med. Chem., 10, 248 (1967).

УДК 547.551.525.211.11+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ  
 VII. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА  
 СУЛЬФАМИДОПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН, Н. О. СТЕПАНЯН,  
 Ж. М. БУНАТЯН и А. А. АРОЯН

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

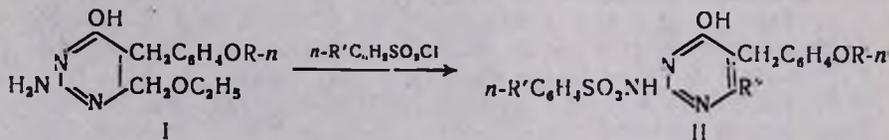
Поступило 3 XII 1974

Действием хлорокиси фосфора на 4-оксн-6-этоксиметилпиримидины получены соответствующие 4-хлорпроизводные. Нагреванием последних с натрийтолуолсульфамидом синтезированы 4-сульфамидопиримидины. Из 2-аминопиримидинов и бензосульфохлоридов получены соответствующие 2-сульфамидопроизводные. Исследованы гипогликемические свойства ряда сульфамидов.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Ранее описан синтез ряда производных арилсульфоновых кислот [1], содержащих кольцо пиримидина с различными заместителями. В продолжение этих исследований с целью выяснения зависимости гипогликемической активности от структуры нами предпринят синтез сульфамидопиримидинов II и IV.

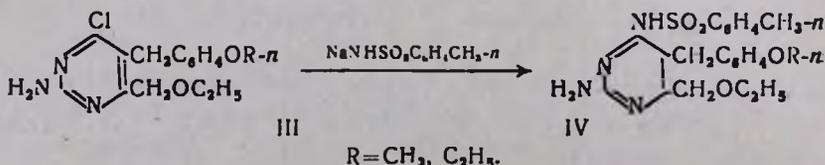
Синтез II осуществлен взаимодействием 2-аминопиримидинов I [2] с соответствующими бензосульфохлоридами [3] в пиридине.



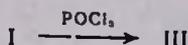
R = CH<sub>3</sub>, ... *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; R'' = OH, CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Наличие SO<sub>2</sub> группы в II (R = CH<sub>3</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) показано присутствием в ИК спектре полос поглощения в областях 1180, 1350, 1190 и 1360 см<sup>-1</sup>, соответственно.

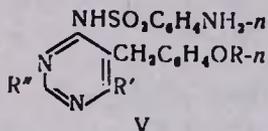
4-Сульфамидопиримидины (IV) получены взаимодействием 2-амино-4-хлор-5-(*n*-алкоксбензил)-6-этоксиметилпиримидинов III с натрийтолуолсульфамидом в ацетамиде.



Выяснилось, что для успешного протекания этой реакции в отличие от 4-сульфамидопиримидинов [1] требуются жесткие условия—3—4 час. нагревание при 140°. В ИК спектрах IV наблюдаются полосы поглощения при 1180 и 1380  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $\text{SO}_2$  группы. Исходные 4-хлорпиримидины III синтезированы кипячением 2-аминопиримидинов I с хлорокисью фосфора в течение 14—15 час.



В настоящей работе приводятся данные по изучению влияния 2- и 4-сульфамидосоединений II, V [1] на уровень сахара в крови.



$\text{R}=\text{CH}_3$ ... *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}'=\text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}''=\text{H}$ ,  $\text{SCH}_3$ .

Действие соединений II и V на уровень сахара в крови у крыс определялось по методу Хагендорна-Йенсена. Препараты вводились внутривенно в дозах 50 и 70  $\text{мг/кг}$ . Изученные сульфамидопиримидины не обладают выраженной гипо- и гипергликемической активностью. Статистически достоверную гипогликемию вызывает 2-сульфамидо-4,6-диокси-5-(*n*-этоксibenзил)пиримидин и 2-метилтио-4-сульфаниламидо-5-(*n*-этоксibenзил)-6-этокспиримидин, понижающие содержание сахара в крови на 14,3 и 12,8%, соответственно.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в суспензии в вазелиновом масле.

**2-Сульфамидопиримидины II** ( $\text{R}''=\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ). Смесь 0,002 моля 2-аминопиримидина, 0,002 моля *n*-толуол- или *n*-анизолсульфохлорида, 2 *мл* сухого пиридина кипятят на водяной бане 35—40 мин., затем оставляют при комнатной температуре на 18—20 час. Удаляют пиридин под уменьшенным давлением, охлаждают и прибавляют 20 *мл* воды. Через 10—12 час. осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 80% спирта (табл. 1).

**2-Амино-4-хлор-5-(*n*-алкоксibenзил)-6-этоксиметилпиримидины (III)**. Смесь 0,01 моля 2-амино-4-оксипиримидина I и 15,3 г (0,1 моля) хлорокиси фосфора кипятят в течение 12—14 час. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, остаток выливают в стакан со льдом и через 10 час. отфильтровывают кристаллы, которые затем 2—3 мин. нагревают с 10 *мл* 40% водного аммиака. По охлаждении фильтруют кристаллы, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта (табл. 2).

**2-Амино-4-толуолсульфамидо-5-(*n*-алкоксibenзил)-6-этоксиметилпиримидины (IV)**. К 3 г (0,15 моля) ацетамида при 80° прибавляют смесь 0,005 моля 4-хлорпиримидина III и 1,9 г (0,01 моля) натрийтолуолсульфамида. Поднимают температуру до 140° и продолжают нагревание при энергичном перемешивании в течение 3—4 час. Приливают 20 *мл* воды

и образующиеся кристаллы фильтруют. Очистку проводят кипячением в безводном этаноле. Выход IV ( $R=CH_3$ ) 38,2%, т. пл. 212—214°. Найде-но %: N 12,33; S 7,39;  $C_{22}H_{26}N_4SO_4$ . Вычислено %: N 12,67; S 7,24. Выход IV ( $R=C_2H_5$ ) 36,6%, т. пл. 230—232°. Найдено %: N 12,01; S 6,82;  $C_{23}H_{28}N_4SO_4$ . Вычислено %: N 12,27; S 7,02.

Таблица 1

## Сульфамидопиримидины II

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
				N		S	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$CH_3$	$CH_3$	41,5	255—256	9,71	9,47	6,93	7,23
$CH_3$	$OCH_3$	43,1	253—254	8,86	9,14	6,81	6,97
$C_2H_5$	$CH_3$	40,2	264—266	9,47	9,18	6,72	7,00
$C_2H_5$	$OCH_3$	38,1	245—247	8,58	8,87	6,48	6,77
<i>изо</i> - $C_3H_7$	$CH_3$	42,4	249—251	9,14	8,91	7,07	6,79
<i>изо</i> - $C_3H_7$	$OCH_3$	39,5	260—261	8,65	8,61	6,30	6,57

Таблица 2

2-Амино-4-хлор-5-(*п*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидины III

R	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
			N		Cl	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$CH_3$	50,1	138—140	13,31	13,65	11,20	11,52
$C_2H_5$	49,5	142—144	13,13	13,05	10,88	11,01
$C_3H_7$	47,2	118—120	12,24	12,51	10,32	10,55
<i>изо</i> - $C_3H_7$	47,6	136—138	12,71	12,51	10,25	10,55
$C_4H_9$	46,3	134—135	11,83	12,01	10,00	10,13
<i>изо</i> - $C_4H_9$	51,1	125—127	11,79	12,01	10,11	10,13

## ԱՐԻԼՍՈՒԼՅՈՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

VII. ՄԻ ՇԱՐՔ ՍՈՒԼՅԱՄՈՒԳԱԳԻՐԻՄԻՒՆՆԵՐԻ ՍԻՔՆԶ ԵՎ ԿԵՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՌԵՍԻՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ժ. Մ. ԲՈՒՆԱԹՅԱՆ  
և Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

Հիպոգլիկեմիկ հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով 2-ամի-նպիրիմիդինների և համապատասխան սուլֆաքլորիդի փոխազդմամբ ստաց-

ված են 2-սուլֆամիդապիրիմիդինների: 2-Ամինա-4-քլորապիրիմիդինների տաքացումը նասրիում սուլֆամիդի հետ ացետամիդի միջավայրում հանգեցնում է 4-սուլֆամիդապիրիմիդինների: Բերված են մի շարք սուլֆամիդների հիպոգլիկեմիկ հատկությունների ուսումնասիրության տվյալները:

## ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

### VII. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF SOME SULPHAMIDOPYRIMIDINES

L. A. GRIGORIAN, M. H. KALDRIKIAN, N. O. STEPANIAN, Zh. M. BUNATIAN  
and H. A. HAROYAN

By the interaction of 2-amino-4-oxypyrimidines with sulphonyl chlorides, the corresponding 2-sulphamido-4-oxyderivatives have been synthesized. Heating of 4-chloro-5-ethoxymethylpyrimidines with sodium tolnenesulphonamide in acetamide at 140° led to 4-sulphamidopyrimidines. The starting compounds have been obtained by refluxing the corresponding 4-oxyderivatives with phosphorus oxychloride.

The hypoglycemic activities of 2- and 4-sulphamidopyrimidines have been studied and described.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Л. А. Григорян, М. А. Калдрикиян, Арм. хим. ж., 26, 1020 (1973).
2. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикиян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 969 (1974).
3. M. S. Morgan, L. H. Gretcher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948).

## СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КОЖИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИНИЛОВЫХ И ДИЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Р. Г. ГРИГОРЯН и А. А. СТЕПАНЯН

Обувная фирма «Масис», Ереван

Поступило 29 III 1974

Разработаны условия прививки виниловых и диеновых мономеров к коже с использованием окислительно-восстановительной системы  $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ —ронгалит и  $\text{Cr}^{3+} - \text{O}_2$ —ронгалит. Исследована зависимость количества образовавшегося привитого полимера от условий прививки. Установлено образование химической связи между коллагеном и синтетическим полимером.

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

С целью придания необходимых свойств в настоящее время в производстве хромовых кож широко используется пропитка синтетическими высокомолекулярными соединениями. Однако, как показали практика и проведенные исследования, пропитка кожи различными полимерами в той или иной мере влияет на ее гигиенические свойства. Поэтому нами разработан новый метод прививки кожи хромового дубления различными синтетическими полимерами, придающий ей желаемые свойства, практически не изменяя гигиенических свойств.

При модификации кожи путем прививки полидиенов мы использовали хромированный полуфабрикат после второй стадии дубления, содержащий соли  $\text{Cr}^{3+}$ , в качестве окислителя применялся кислород воздуха. Механизм этой реакции приводится в работе [1].

Нами использовались широко производимые виниловые и диеновые мономеры, в частности винилацетат, стирол, хлоропрен.

При прививке применены 2,5% водная эмульсия диенов и 10% водная эмульсия виниловых мономеров, а в качестве эмульгатора—СТЭК (Na—соль сульфонафталиновой кислоты). С целью снижения температуры процесса прививки взято 0,05% ронгалита ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в виде третьего компонента для окислительно-восстановительной системы  $-\text{Cr}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{Cr}^{3+} - \text{O}_2$ .

Как видно из приведенных данных (рис. 1), при использовании небольшого количества ронгалита не только увеличивается количество привитого полимера, но и снижается температура прививки хлоропрена или 2,3-дихлорбутадиена от 50—60 до 20—25°.

Изучена также зависимость привитой сополимеризации от продолжительности реакции. Из данных рис. 2 видно, что характер кинетики привитой сополимеризации хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена в сущности мало отличаются друг от друга.

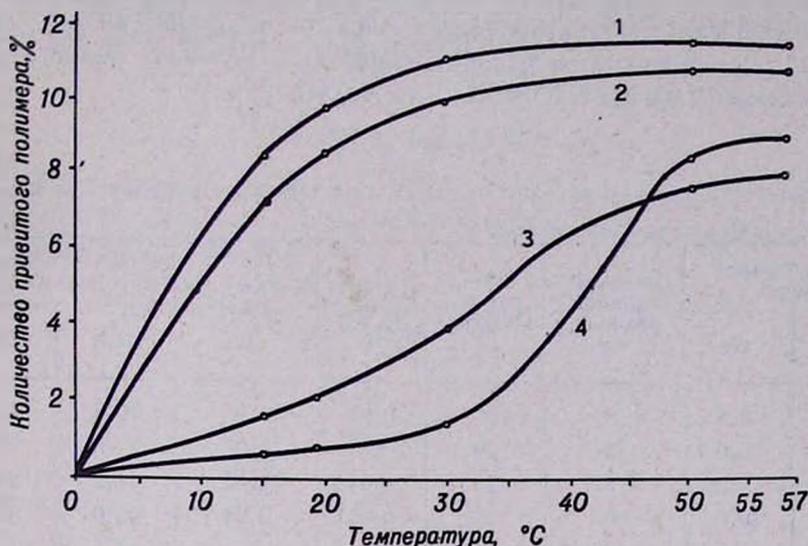


Рис. 1. Количество привитого: 1 — 2,3-дихлорбутадиена с ронгалитом, 2 — полихлоропрена с ронгалитом, 3 — 2,3-дихлорбутадиена без ронгалита, 4 — полихлоропрена без ронгалита.

Было исследовано влияние концентрации мономера в эмульсии на образовавшееся количество привитого полимера.

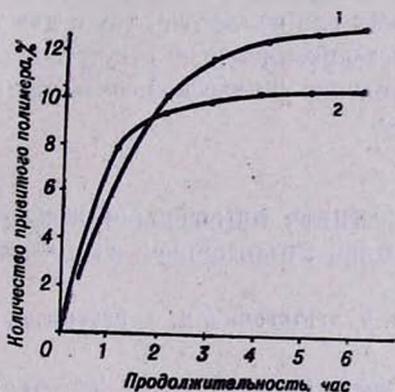


Рис. 2. Количество привитого: 1 — полихлоропрена, 2 — 2,3-дихлорбутадиена.

Как видно из таблицы, в случае использования винилацетата (ВА) или стирола (Ст) с увеличением концентрации винилового мономера в эмульсии закономерно увеличивается количество привитого полимера. При содержании мономера более 10% наблюдается незначительное уве-

личение количества образовавшегося гомополимера (до 3%). Однако как при прививке к целлюлозе, так и к коже, для технических целей нет необходимости удалять гомополимер, образующийся внутри ткани.

С целью доказательства образования химической связи между природным и синтетическим полимерами модифицированная кожа, привитая полихлоропреном, экстрагировалась бензолом в течение 48 час., сушилась до постоянного веса и обрабатывалась в условиях полного растворения кожи (100 г/л NaOH и 140 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [2]).

Таблица

Количество привитого винилового полимера в зависимости от концентрации мономера в эмульсии

Концентрация мономера, %		Продолжительность реакции, час	Температура прививки, °С	Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Количество ронгаллита, %	Количество привитого полимера, %	
ВА	Ст					ПВА	ПСт
10	2,5	6	20	0,03	0,05	10,3	10,5
15	5,0	6	20	0,03	0,05	27,0	22,5
20	7,5	6	20	0,03	0,05	41,2	26,3
30	10,0	6	20	0,03	0,05	45,0	30,2

В тех же условиях были поставлены параллельные опыты со смесью кожи с полихлоропреном. После указанной обработки остаток обоих образцов промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушился.

В ИК спектре (вазелиновом масле) в первом случае наблюдались полосы, характерные как для коллагена, так и для хлоропрена, которые в случае смеси кожи и полихлоропрена отсутствовали. Полученные данные доказывают образование химической связи между коллагеном и синтетическим полимером.

#### ԿԱՇՎԻ ԿԱՐՎԱՄ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Կաշվին տարբեր հատկություններ տալու նպատակով մշակվել է կաշվի կարված համատեղ պոլիմերների ստացման նոր մեթոդ, գործնականորեն շփոխելով նրա հիգիենիկ հատկությունները: Այդ նպատակի համար օգտագործվել է կիսամշակված բնական կաշին և տարբեր մոնոմերներ՝ վինիլացետատ, ստիրոլ, քլորապրեն, 2,3-դիքլորբուտադիեն:

Ապացուցված է քիմիական կապի առաջացումը կալոգենի և արհեստական պոլիմերների միջև:

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS BY MEANS  
OF VINYL AND DIENE MONOMERS

R. G. GRIGORIAN and A. A. STEPANIAN

The formation of graft polymers by means of vinyl and diene monomers has been studied in redox systems.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Р. Г. Канд. дисс., М., 1969.
2. Минкин Е. В., Шестакова И. С., Авт. свид. № 162280, Бюллетень изобретений и товарных знаков, 1964, № 9.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.126

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ В РЕАКЦИИ  
 $C_2H_5 + F_2 = C_2H_5F + F$

В. И. ВЕДЕНЕВ, Ж. Х. ГЮЛЬБЕКЯН, О. М. САРКИСОВ и Н. Г. ФЕДОТОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва  
 Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

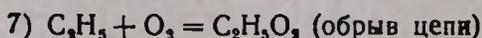
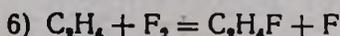
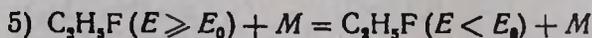
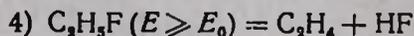
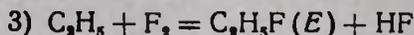
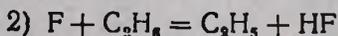
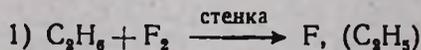
Поступило 16 I 1975

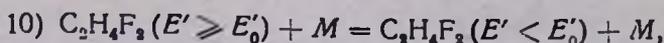
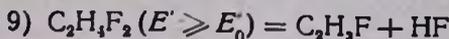
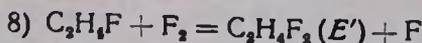
Существенной особенностью цепных разветвленных процессов газофазного фторирования является наличие в их механизме сильно экзотермических стадий типа  $R + F_2 = RF(E) + F$ , где  $R$ —атом или радикал, а  $RF(E)$ —продукт реакции с колебательным возбуждением, равным  $E$ . Разветвление цепи осуществляется с участием колебательно-возбужденных молекул  $RF(E)$ . Эффективность разветвления существенно зависит от величин удельных констант  $K(E)$  реакций с участием  $RF(E)$  и функции распределения  $f(E)$  продукта  $RF$  по колебательной энергии. В случае, если  $R$ —многоатомный радикал, сведения о  $K(E)$  могут быть получены только из изучения зависимости отношения продуктов распада к продуктам стабилизации возбужденного продукта от давления [1].

Для разветвленных реакций фторирования можно предложить новый метод получения сведений о  $K(E)$  и  $f(E)$  из изучения макрокинетики процессов фторирования на ранних стадиях развития.

Данная работа посвящена получению сведений о  $f(E)$  для реакции  $C_2H_5 + F_2 = C_2H_5F(E) + F$ .

Механизм газофазного фторирования этана на ранних стадиях развития реакции описывается следующей совокупностью элементарных стадий [2]:





где  $E_0$  и  $E'_0$  — критические энергии распада молекул  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ , соответственно. Обработка схем (1)—(10) в предположении квазистационарности по всем активным центрам, кроме этилена, позволяет в определенных условиях получить следующую связь между фактором разветвления  $\varphi$  и давлением инертного газа  $P$  [2]:

$$P_{\text{F}_2/\varphi} = A + A \frac{K_5}{K_4} P, \quad (1)$$

где  $A = \frac{K_7 P_{\text{O}_2}}{2K_3 K_6 P_{\text{F}_2}}$ ,  $P_{\text{F}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$  — парциальные давления фтора и кислорода. Согласно [3], эффективная константа  $K_4$  зависит от  $K(E)$ ,  $f(E)$  и  $P$  следующим образом:

$$K_4 = K_5 P \frac{\int_{E_0}^{\infty} \frac{K(E)}{K(E) + K_5 P} f(E) dE}{\int_{E_0}^{\infty} \frac{K_5 P}{K(E) + K_5 P} f(E) dE} = K_5 P \frac{\left\langle \frac{K(E)}{K(E) + K_5 P} \right\rangle}{\left\langle \frac{K_5 P}{K(E) + K_5 P} \right\rangle}. \quad (2)$$

В настоящей работе изучалась зависимость  $\varphi$  от давления углекислого газа при  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,15 \text{ тор}$ ,  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{F}_2} = 7 \cdot 10^{-2}$ . Методика проведения опытов и процедура определения величин  $\varphi$  из кинетических кривых тепловыделения описаны в [2].

На рис. 1 приведены результаты трех серий опытов с различными парциальными давлениями фтора. Как видим, экспериментальные точки попадают в узкую область и достаточно хорошо могут быть аппроксимированы линейной зависимостью в координатах  $P_{\text{F}_2/\varphi}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ . Как следует из (1), такая зависимость возможна только в том случае, если  $K_4$  очень слабо зависит от давления. Этот факт указывает на то, что дисперсия  $f(E)$  достаточно мала, чтобы заметно не проявляться в зависимости  $K_4$  от давления. Это позволяет с хорошей степенью приближения аппроксимировать  $f(E)$  прямоугольной функцией с некоторой средней энергией  $\bar{E}$  и шириной  $\Delta E$ . Тогда, подставив (2) в (1), с учетом нормировки  $f(E)$  легко получить

$$P_{F_2/\varphi} = A \frac{\int_{\bar{E}-\frac{\Delta E}{2}}^{\bar{E}+\frac{\Delta E}{2}} f(E) dE}{\int_{\bar{E}-\frac{\Delta E}{2}}^{\bar{E}+\frac{\Delta E}{2}} \frac{K(E)}{K(E)+K_3 P} f(E) dE} = \frac{A \cdot \Delta E}{\int_{\bar{E}-\frac{\Delta E}{2}}^{\bar{E}+\frac{\Delta E}{2}} \frac{K(E)}{K(E)+K_3 P} dE} \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 1, по формуле (1) методом наименьших квадратов позволяет определить  $A = 10^{-2}$  тор/сек,  $K_3/K_4 = 0,9 \pm 0,1$  тор<sup>-1</sup>.

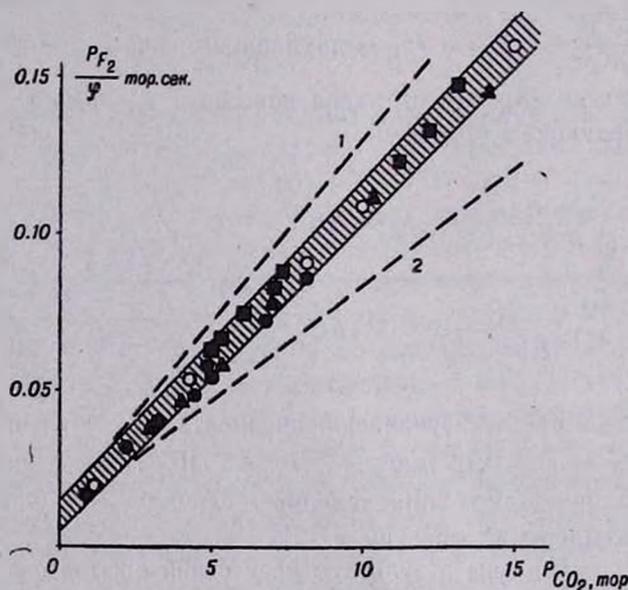


Рис. 1. Зависимость  $P_{F_2}/\varphi$  от  $P_{CO_2}$ : ● —  $P_{F_1} = 0,025$ , ▲ —  $P_{F_1} = 0,04$ , ■ —  $P_{F_1} = 0,055$  тор, ○ — теоретические точки ( $\bar{E} = 66,5$ ,  $\Delta E = 3$  ккал/моль). Теоретические зависимости: 1 — при  $\bar{E} = 65,5$ ,  $\Delta E = 3$  ккал/моль, 2 — при  $\bar{E} = 67,5$ ,  $\Delta E = 3$  ккал/моль.

Специальными опытами было показано, что молекула этана дезактивирует  $C_2H_5F$  ( $E_0 \geq E_0$ ) в 2,3 раза эффективнее, чем молекула  $CO_2$ . Из литературных данных известно [4], что молекулы  $RF(E)$  при каждом столкновении с молекулами такой сложности, как этан, теряют  $\sim 10$  ккал/моль избыточной энергии. Учитывая тепловой эффект реакции (3)  $\Delta H = 69$  ккал/моль [5] и  $E_0 \approx 58$  ккал/моль [6], следует принять, что этан дезактивирует молекулу  $C_2H_5F(E)$  при каждом столкновении. Тогда легко рассчитать, что в случае, когда дезактиватором является

$\text{CO}_2$ ,  $K_5 = 5,7 \cdot 10^3 \text{ тор}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Используя это значение для  $K_5$  и выражение для  $K(E)$ , полученное в рамках теории РРКМ в работах [6,9], можно рассчитать зависимость  $P_{\text{F}_2}$  от  $P_{\text{CO}_2}$  по формуле (3) при различных значениях параметров  $\bar{E}$  и  $\Delta E$ . Результаты расчетов показали, что рассчитанная зависимость согласуется с экспериментальной только в случае, когда  $\bar{E} = 66,5 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta E \leq 5 \text{ ккал/моль}$ . Чувствительность расчетов к изменению  $\bar{E}$  проиллюстрирована на рис. 1. Таким образом, можно сделать вывод, что  $\sim 96\%$  теплоты реакции (3) выделяется на колебательных степенях свободы продукта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ .

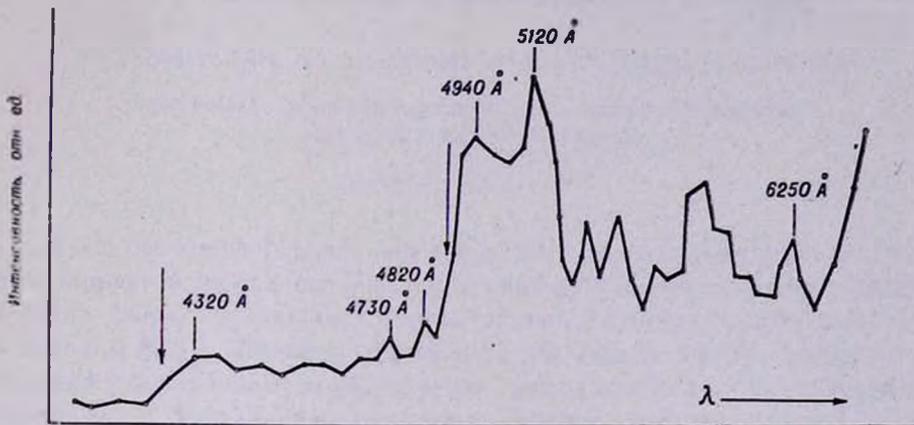


Рис. 2. Вид спектра пламени в реакции фторирования этана.

Как уже отмечалось, данные о поведении  $\text{RF}(E)$  в настоящее время можно получить только из кинетических исследований. Естественно, необходимы прямые спектроскопические методы слежения за  $\text{RF}(E)$ . С этой целью спектроскопически в видимой области было исследовано пламя в реакции  $\text{F}_2$  с этаном. Описание установки и методика проведения опытов даны в [10]. При соотношении  $\text{F}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 2:1$ , общем давлении  $2,5 \text{ тор}$ , линейной скорости струи  $30 \text{ см/сек}$  был получен спектр пламени, представленный на рис. 2. Идентификация спектра представляется крайне сложной. Однако хочется обратить внимание на то, что в спектре имеются границы заметного изменения интенсивности, отвечающие энергиям  $\sim 58$  и  $\sim 66,5 \text{ ккал/моль}$ , что согласуется с найденными из кинетических данных значениями пороговой энергии распада  $E_0 \approx 58 \text{ ккал/моль}$  и энергии, выделяющейся на молекуле  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  в реакции (3),  $\bar{E}_0 = 66,5 \text{ ккал/моль}$ . Это совпадение, по нашему мнению, дает основание надеяться, что спектры подобного рода, несмотря на трудности детального их анализа и идентификации, могут дать информацию об энергетике соответствующих экзотермических стадий реакций фторирования.

\* При расчете фактора двойных соударений  $Z$  для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  с этаном диаметры этих молекул принимались  $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{F}} = 5 \text{ Å}$  [7] и  $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_6} = 4,4 \text{ Å}$  [8].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Веденев, Б. А. Медведев, М. А. Тейтельбойм, Кин. и кат., 13, 50 (1972).
2. Ж. Х. Гюльбеян, О. М. Саркисов, В. И. Веденев, Кин. и кат., 15, 1115 (1974).
3. В. S. Rabinovitch, D. W. Setser, Advances in Photochemistry, 3, 1 (1964).
4. H. W. Chang, D. W. Setser, J. Am. Chem. Soc., 91, 7648 (1969).
5. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 1465 (1966).
6. A. W. Kirk, A. F. Trotman-Dickenson, B. V. Trus, J. Chem. Soc. (A), 1968, 3058.
7. G. O. Pritchard, R. L. Thommarson, J. Phys. Chem., 71, 1674 (1967).
8. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ., М., 1961, стр. 852.
9. H. W. Chang, N. L. Kraig, D. W. Setser, J. Phys. Chem., 76, 954 (1972).
10. Н. Г. Федотов, О. М. Саркисов, В. И. Веденев, ХВЭ, 9, 17 (1975).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИИ  
 ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

IX. СЕЛЕКТИВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ДВУЗАМЕЩЕННЫХ  
 ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Д. Г. РАФАЕЛЯН, А. П. АДАМЯН, Н. А. ПАПАЗЯН и Г. М. МКРЯН

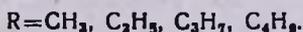
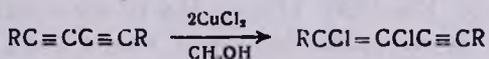
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 19 VII 1974

Было сообщено [1], что под действием хлорной меди в присутствии полухлористой меди в солянокислом растворе диацетилен присоединяет 4 атома хлора, превращаясь в *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 с выходом 88,2%. Реакция протекает в две стадии: сначала образуется 1,2-дихлорбутен-1-ин-3, который затем превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3. Установлено, что вторая стадия протекает значительно быстрее первой и что двузамещенные диацетиленовые и ацетиленовые углеводороды в указанных условиях не подвергаются селективному хлорированию [2].

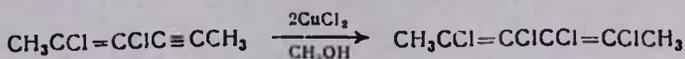
Нам удалось хлорировать 1,6-диалкоксигексадиин-2,4 действием хлорной меди в метаноле [3]. При этом установлено, что, в то время как 1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 получаются быстро и с хорошими выходами, тетрахлорпроизводные образуются с трудом при длительном нагревании (30 час.).

В настоящей работе приводятся результаты селективного хлорирования двузамещенных диацетиленовых углеводородов. Показано, что при нагревании (75—80°) с хлорной медью в метаноле в течение 7—15 час. диалкилдиацетилены образуют дихлорениновые соединения (вероятно, с *транс*-конфигурацией\*) с 81—89% выходом.



Дальнейшее хлорирование дихлорпроизводных происходит очень трудно. Например, при длительном нагревании (30 час.) 2,3-дихлоргексен-2-ина-4 с избытком хлорной меди (в мольном соотношении 1:3) нам

удалось выделить тетрахлорид 2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4 (вероятно, *транс-транс*-конфигурации\*) с выходом лишь 12,2%.



Высшие гомологи диметилдиацетилен в аналогичных условиях образуют лишь следы тетрахлорпроизводных. Полученные данные объясняются, по-видимому, пространственными препятствиями, создаваемыми атомом хлора у углерода с тройной связью и затрудняющими атаку  $\text{CuCl}^+$  катиона по 1,4-дизамещенным 1,2-дихлорбутен-1-инам-3.

Хлорировать дифенилдиацетилен в кипящем метаноле хлорной медью не удается, эту реакцию удалось осуществить в этиленгликоле при 125—130°. Выход 1,2-дихлор-1,4-дифенилбутен-1-ина-3 75%.

### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ применялся для контроля за ходом реакции, оценки чистоты исходных и конечных продуктов и установления состава реакционных смесей. При этом применялся хроматограф ЛХМ-8 м с детектором по теплопроводности, двухметровой колонкой с 10% твином-85 и 10% апиезоном L на хромосорбе W, газ-носитель—гелий 60 мл/мин. температура 200—225°.

*1,2-Дихлор-1,4-диалкилбутен-1-ины-3.* Смесь 0,1 моля 1,4-диалкилдиацетилен [6,7], 0,3 моля двуhydrата хлорной меди и 30 мл метанола перемешивалась при 75—80° 7 час. в случае диметилдиацетилен и 15 час.—дибутилдиацетилен. Затем смесь разбавлялась водой, органические продукты экстрагировались эфиром, сушились над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления эфира фракционированием выделялись соответствующие 1,2-дихлор-1,4-диалкилбутен-1-ины-3, являющиеся по ГЖХ индивидуальными соединениями. В ИК спектре, например, 4,5-дихлордекен-4-ина-6 имеются полосы поглощения при 1630 ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) и 2225  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ).

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа полученных 1,2-дихлор-1,4-диалкилбутен-1-инов-3 приведены в таблице.

*1,2-Дихлор-1,4-дифенилбутен-1-ин-3.* 20,2 г дифенилдиацетилен (т. пл. 87° [8]), 51,3 г двуhydrата хлорной меди и 40 мл этиленгликоля перемешивались при 125—130° 11 час. После обычной обработки и перекристаллизации из метанола выделено 17,5 г (75%) 1,2-дихлор-1,4-дифенилбутен-1-ина-3, т. пл. 55°. Найдено %: Cl 25,58. Вычислено %: Cl 26,00. В ИК спектре имеются полосы поглощения при 1635 ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) и 2195  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ).

\* Установлено, что ацетиленовые соединения при селективном хлорировании действием хлорной меди образуют исключительно *транс*-дихлорэтиленовые соединения [4,5], а диацетилен—*транс-транс*-тетрахлорбутадиен [1]

Таблица

## 1,2-Дихлор-1,4-диалкилбутен-1-ины-3

R	Выход, %	Т. кип., °С/ мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	А н а л и з, %					
					С		Н		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	91,0	80—90/50	1,1605	1,5220	48,15	48,32	4,03	4,20	46,39	47,65
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,2	98—99/25	1,0970	1,5090	53,91	54,23	5,01	5,64	39,14	40,11
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,6	111—112/13	1,0565	1,5023	58,01	58,51	6,61	6,82	34,15	34,63
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81,2	113—115/2,5	0,9970	1,4962	60,72	61,80	7,01	7,72	29,36	30,47

2,3,4,5-Тетрахлоргексадиен-2,4. 20,9 г 2,3-дихлоргексен-2-ина-4, 71,8 г дигидрата хлорной меди, 40 мл метанола перемешивались при 75—79° 30 час. После обычной обработки выделено 3,7 г (12,2%) 2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4, т. кип. 108—110°/40 мм,  $d_4^{20}$  1,3566,  $n_D^{20}$  1,5200,  $M_R^D$  49,30, выч. 48,44. Найдено %: Cl 61,5. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl 64,5. В ИК спектре имеются полосы поглощения дисновой группировки (1580 и 1650 см<sup>-1</sup>).

В случае хлорирования 3,4-дихлороктен-3-ина-5 и его высших гомологов в аналогичных условиях получались следы соответствующих тетрахлорпроизводных.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаэлян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966).
2. Н. А. Папазян, Канд. дисс., ЛГУ, 1967, стр. 52.
3. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаэлян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 27, 748 (1974).
4. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаэлян, Л. К. Арушанян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 25, 129 (1972).
5. Анг. пат. 736375, 1955 [С. А. 50, 8705 (1956)]; пат. ФРГ 1011414, 1957 [РЖХ, 1958, 68311]; пат. ФРГ 1094734, 1960 [С. А. 55, 25754, (1961)]; пат. ФРГ 1097977, 1961 [РЖХ, 1963, 14, Н, 19].
6. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР., 16, 17 (1953).
7. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, И. У. Хачатрян, Арм. хим. ж. 19, 938 (1966).
8. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР, 21, 107 (1955).

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա**

Մատերիյան Հ. Ա., Ժուլիովիցկի Վ. Բ. — Նուկլեոֆիլ ռեակցիաների ազդեցու- թյան տակ զիտազոնիումային աղերի քայքայման մեխանիզմի մասին . . . . .	517
Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Բոյաջյան Հ. Զ. — Զրային լուծույթում կա- լիումի պերքուլֆատ—զիեթանոլամին համակարգով հարուցված ակրիլ- ամիդի պոլիմերացման կինետիկան . . . . .	522
Դուրգարյան Ա. Հ., Ասարեյան Ռ. Հ., Ներսիսյան Հ. Գ., Լուլուկյան Ռ. Կ. — Եղիթլորհիզրինի կատրոնային մեխանիզմով համապոլիմերում պրոպիո- կալոր- և բենզոնիտրիլների հետ . . . . .	537

**Անօրգանական և անօրգանիկ բիմիա**

Բաբայան Ս. Ա. — FeO—SiO <sub>2</sub> , CoO—SiO <sub>2</sub> և NiO—SiO <sub>2</sub> սխստեմներում ստարիլ լիկվացիայի մասին . . . . .	533
Գրիգորյան Լ. Ա., Լեբեդևա Ս. Գ., Քառայան Վ. Մ. — Ռենիումի էքստրակցիոն- ֆլուորիմեթաիկ որոշում ողղամին C-ով . . . . .	540

**Օրգանական բիմիա**

Սարգսյան Մ. Ս., Բաղդյան Շ. Հ. — Զհաղեցած միացութունների ռեակցիաներ XXV. Տարածական ֆակտորների ազդեցութունը վինիլացետիլենային եթերներում ակոզսի խումբը կարբանիոններով տեղակայման ռեակցիա- ների վրա . . . . .	546
Հասրաթյան Լ. Վ., Գրիգորյան Է. Ա., Մալխասյան Ա. Ց., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — մ- և պ-Դիեզոպրոպիլենիլենիլենիլենի ամինացում երկբորդային ամիններով Ոսկանյան Լ. Ա., Աբրահամյան Գ. Ս., Դանդյան Մ. Տ. — Մոնո- և դիտեղակաված ցիանջացածիթթունների էթիլէսթերների ստացում և նրանց փոխարկումը համապատասխան ամինասուլիդների . . . . .	555
Կուռոյան Ռ. Հ., Մինասյան Ս. Ա., Վարդանյան Ս. Հ. — O, S, N- պարունակող վեցանգամանի հեռերոցիկլերով դիցիդային թթուների էսթերների մի ջանի փոխարկումներ . . . . .	559
Գրիգորյան Լ. Ա., Միրզոյան Ռ. Հ., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — Պիրիմի- դինի ածանցյալներ: XLIII. Օրոտաթթվի մի ջանի անալոզների սինթեզ Գրիգորյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., Ստեփանյան Ն. Օ., Բունաթյան Ժ. Մ., Հա- րոյան Հ. Ա. — Արիլսուլֆոնաթթուների ածանցյալներ: VII. Մի շարք սուլ- ֆամիդապիրիմիդինների սինթեզ և կենսաբանական սևսումնասիրութուն Գրիգորյան Ռ. Գ., Ստեփանյան Ա. Ա. — Կաշվի կարված համատեղ պոլիմերների ստացումը վինիլային և դիենային մոնոմերների օգտագործմամբ . . . . .	564
	572
	576

**Կարև ևադորզումներ**

Վեդենևե Վ. Ի., Գյալբեկյան Ժ. Խ., Սարկիսով Օ. Մ., Ֆեդոտով Ն. Գ. — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ÷ F <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F + F ռեակցիայում էներգիայի բախշման մասին . . . . .	580
Ռաֆայելյան Գ. Գ., Աղայան Ա. Գ., Փափագյան Ն. Հ., Մկրյան Գ. Մ. — Ուսում- նասիրութուններ դիացետիլենային չաբջի միացութունների բնագավա- ռում: IX. Երկտեղակաված դիացետիլենային ածխաջրածիները ընտրո- զական քլորացումը . . . . .	585

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Матнишян А. А., Жуховицкий В. Б.</i> — О механизме разложения солей диазония под действием нуклеофильных реагентов . . . . .	517
<i>Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Бояджян А. З.</i> — Кинетика полимеризации акриламида в водных растворах, иницированной системой персульфат—диэтилэтаноламин . . . . .	522
<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Нерсисян А. Г., Лулукян Р. К.</i> — Сополимеризация эпихлоргидрина с пропио-, капро- и бензонитрилами катионным механизмом . . . . .	527

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабаян С. А.</i> — О стабильной ликвации в системах $FeO-SiO_2$ , $CoO-SiO_2$ и $NiO-SiO_2$ . . . . .	533
<i>Григорян Л. А., Лебедева С. П., Тараян В. М.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение рения родамином С . . . . .	540

## Органическая химия

<i>Саргсян М. С., Балаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXV. Влияние пространственных факторов на реакцию замещения алкоксигрупп в винилацетиленовых эфирах карбанионами . . . . .	546
<i>Асратян Л. В., Григорян Э. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Аминирование <i>m</i> - и <i>n</i> -дизпропенилбензолов вторичными аминами . . . . .	551
<i>Восканян Л. А., Абрамян Г. С., Дангян М. Т.</i> — Синтез моно- и дизамещенных этиловых эфиров циануксусной кислоты и их превращение в соответствующие аминоспирты . . . . .	555
<i>Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А.</i> — Некоторые превращения эфиров глицидных кислот O, S, N-содержащих шестичленных гетероциклов . . . . .	559
<i>Григорян Л. А., Мирзоян Р. Г., Калдрикян М. А., Ароян А. А.</i> — Производные пиримидина. XLIII. Синтез некоторых аналогов оротовой кислоты . . . . .	564
<i>Григорян Л. А., Калдрикян М. А., Степанян Н. О., Бунатян Ж. М., Ароян А. А.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. VII. Синтез и биологическое исследование ряда сульфамидопиримидинов . . . . .	572
<i>Григорян Р. Г., Степанян А. А.</i> — Синтез привитых сополимеров кожи с использованием виниловых и диеновых мономеров . . . . .	576

## Краткие сообщения

<i>Веденев В. И., Гюльбекян Ж. Х., Саркисов О. М., Федотов Н. Г.</i> — О распределении энергии в реакции $C_2H_2 + F_2 = C_2H_2F + F$ . . . . .	530
<i>Рафаелян Д. Г., Адамян А. П., Папазян Н. А., Мкрян Г. М.</i> — Исследование в области соединений диацетиленового ряда. IX. Селективное хлорирование двузамещенных диацетиленовых углеводородов . . . . .	585

# C O N T E N T S

## General and Physical Chemistry

<i>Matnishian H. A., Zhukhovitski V. B.</i> — On the Decomposition Mechanism of Diazo Salts by Nucleophilic Reagents . . . . .	517
<i>Hakopian R. M., Beylerian N. M., Boyajlan H. Z.</i> — Kinetics of Acrylamide Polymerization in Aqueous Solutions Initiated by Potassium Persulfate—Diethylethanolamine System . . . . .	522
<i>Dourgarlan A. H., Arakellian R. H., Nersessian H. G., Lulukian R. K.</i> — Cationic Copolymerization of Epichlorhydrine with Propio-, Capro-, and Benzotriles . . . . .	527

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan S. A.</i> — On the Liquefaction of $FeO-SiO_2$ , $CoO-SiO_2$ and $NiO-SiO_2$ Systems . . . . .	533
<i>Grigorian L. A., Lebedeva S. P., Tarayan V. M.</i> — Extractive-Fluorimetric Determination of Rhenium Using Rodamin C . . . . .	540

## Organic Chemistry

<i>Sargstan M. S., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXV. The Role of Steric Hindrance in the Substitution Reaction of Alkoxy Groups of Vinylacetylenic Ethers by Carbanion . . . . .	546
<i>Hasratian L. V., Grigorian E. A., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Amination of <i>m</i> - and <i>p</i> -Diisopropenylbenzenes by Secondary Amines	551
<i>Voskanian L. A., Abrahamian G. S., Danghian M. T.</i> — Synthesis of Mono- and Disubstituted Cyanoacetic Acid Esters and Their Transformation into the Corresponding Aminoalcohols . . . . .	555
<i>Kuroyan R. H., Mnassian S. A., Vartanian S. H.</i> — Some Transformations of Glycidic Acid Esters of Six-Membered Heterocyclic Compounds Containing O, S and N . . . . .	559
<i>Grigorian L. A., Mirzoyan R. H., Kaldrikian M. H., Haroyan H. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. XLIII. Synthesis of some Orotic Acid Analogues	564
<i>Grigorian L. A., Kaldrikian M. H., Stepanian N. O., Bunatian Zh. M., Haroyan H. A.</i> — Arylsulphonic Acid Derivatives. VII. Synthesis and Biological Activities of Some Sulphamidopyrimidines . . . . .	572
<i>Grigorian R. G., Stepanian A. A.</i> — Synthesis of Graft Copolymers by Means of Vinyl and Diene Monomers . . . . .	576

## Short Communications

<i>Vedenyev V. I., Gulbekian Zh. Ch., Sarkisov O. M., Fedotov N. G.</i> — Energy Distribution in the Reaction $C_2H_2 + F_2 = C_2H_2F + F$ . . . . .	580
<i>Raphaellan D. G., Adamian A. P., Papazian N. H., Mkrian G. M.</i> — Studies in the Field of Diacetylenic Compounds. IX. Selective Chlorination of Disubstituted Diacetylenic Hydrocarbons . . . . .	585