

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ր Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Ք. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бибаян, Ш. О. Бадамян (зам. главного редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантян, 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, Барикамутьян, 24

УДК 541.49

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫ, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ВАРТАПЕТАН

Поступило 29 XII 1972

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 8.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в среде сухого бензола марки «х. ч.» при комнатной температуре. В опытах применяли свежеперегнанные амины. Стабильный радикал получен окислением 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипи-
 перидина согласно [4]. Измерение оптической плотности растворов про-
 водили на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых кюветах толщиной в
 1 см. Расчет константы стойкости сделан по методу Жоба [5] с исполь-
 зованием неэквивальных смесей при мольной концентрации радикала
 $(R^{\cdot}) \Gamma' = p\Gamma$. Оптическая плотность D измерена при разных длинах волн
 в области 277—308 нм для каждого значения x и соответственно построе-

ны кривые зависимости $D=f(x)$. Как видно из рис. 1, для системы радикал—диэтиламин максимум поглощения остается одним и тем же для данных значений длин волн*. Аналогичный вид имеют и кривые зависимости $D=f(x)$ остальных аминов. Состав комплекса амин-радикал

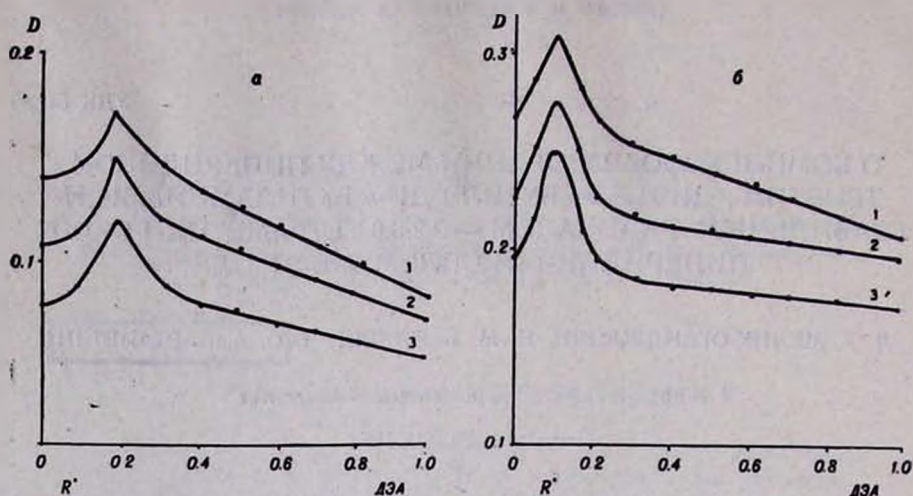
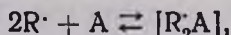


Рис. 1. а) Зависимость оптической плотности неэквимольных смесей от соотношения концентрация реагентов при: 1 — $\lambda=297$, 2 — 300, 3 — 305 нм; $\Gamma=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\Gamma'=1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. б) Зависимость оптической плотности неэквимольных смесей от соотношения концентраций реагентов при: 1 — $\lambda=292$, 2 — 294, 3 — 297 нм; $\Gamma=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\Gamma'=2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

определялся при постоянной концентрации свободного радикала ($R^\cdot$), равной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и таком изменении концентрации амина, чтобы отношение $[A]/[R^\cdot]$ изменялось в пределах от 0 до 4. Состав комплекса определялся по точкам перегиба прямой (рис. 2). Для диэтиламина получался комплекс состава $1A:2R^\cdot$, $1A:1R^\cdot$, в случае остальных аминов наблюдались также комплексы составов $2A:1R^\cdot$, $3A:1R^\cdot$. Исследования показали, что для определенных длин волн почти для всех аминов комплекс имеет состав $1A:2R^\cdot$, и расчет константы стойкости произведен именно для комплекса этого состава. Если комплексообразование протекает по уравнению



то, применяя закон действия масс, получаем

$$K_1 = \frac{[R_2A]}{[R^\cdot]^2[A]}, \quad (1)$$

* Графики зависимости $D=f(x)$ показывают, что имеется несколько максимумов поглощения для комплекса амин-радикал. Нами рассмотрена та область волн, где остается только один максимум поглощения.

где $[R\cdot A]$, $[A]$ и $[R\cdot]$ — соответственно равновесные концентрации комплекса, свободного амина и радикала. Применяя уравнение Жоба для комплекса состава $2R\cdot : 1A$, получаем

$$K_1 = \frac{(1 - 3x)(p - 1)^2}{[(2p + 1)x - 1]^2 \Gamma^2}, \quad (2)$$

где x — положение максимума поглощения. Все члены, входящие в уравнение (2), определяются из экспериментальных данных. В таблицу сведены значения констант стойкости, рассчитанные по уравнению (2) из кривых $D = f(x)$.

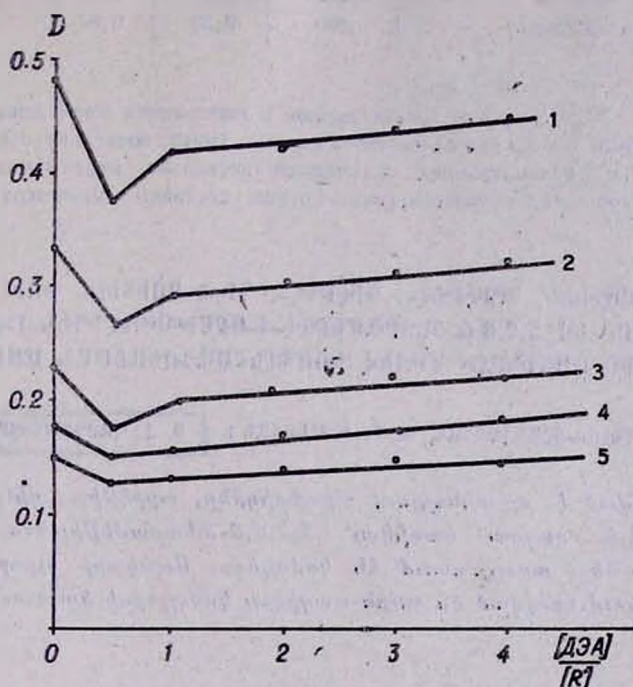
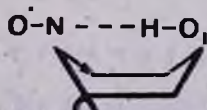


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от отношения $[DЭА]/[R\cdot]$ при: 1 — $\lambda = 290$, 2 — 294, 3 — 298, 4 — 300, 5 — 302 нм. $[R\cdot] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[DЭА] = 1 \cdot 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}, 4 \cdot 10^{-3}, 6 \cdot 10^{-3}, 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, образование комплекса между радикалом ($R\cdot$) и аминами протекает по уравнению $2[R\cdot] + [A] \rightleftharpoons [(R\cdot)_2A]$.

Можно было предположить, что стабильный радикал ($R\cdot$) находится в димерной форме, которая и дает с амином комплекс. Однако такое предположение маловероятно, т. к. в [6—8] имеются данные о том, что 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксид в растворах имеет конформацию ванны с внутримолекулярной водородной связью:



Таблица

А м и н ы	$\rho = \Gamma'/\Gamma^*$	x	$K_1, \text{ л/моль}$
ди-и-Бутиламин	100	0,10	$1 \cdot 10^4$
	200	0,08	$1 \cdot 10^4$
Диэтиламин	100	0,19	$8,13 \cdot 10^4$
	200	0,12	$2,42 \cdot 10^5$
Бутиламин**	100	0,15	$2,1 \cdot 10^5$
Пиперидин	400	0,30	$1,1 \cdot 10^4$
Триэтиламин	400	0,33	$0,87 \cdot 10^3$

* $\Gamma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$

** Для бутил-, триэтиламинов и пиперидина приведены данные только для одной концентрации амина, поскольку при других концентрациях получаются несколько максимумов поглощения, соответствующих другим составам комплексов.

ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԻ, ՏՐԻԷԹԻԼ-, ԴԻԷԹԻԼ-, ԴԻ-Ը-ԲՈՒՏԻԼ-, ԲՈՒՏԻԼ-ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ 2,2,6,6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՄԻՋԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԺԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Օ. Հ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ

Հաստատված է, որ բենզոլում պիպերիդինը, տրիէթիլ-, դիէթիլ-, դի-Ը-բուտիլամինները կայուն ռադիկալ՝ 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսիպիպերիդին-1-օքսիլի հետ առաջացնում են կոմպլեքս: Սպեկտրի ուտրամանուշակագույն մարզում որոշված են ածին-ռադիկալ կոմպլեքսի կայունության հաստատունները:

COMPLEXFORMATION BETWEEN PIPERIDINE, TRIETHYL-, DIETHYL-, *n*-DIBUTYL-, BUTYLAMINES AND THE STABLE 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXYPIPERIDINE-1-OXYL FREE RADICAL

L. G. MELIK-OHANJANIAN, N. M. BEYLERIAN and Օ. H. VARTAPETIAN

Complexformation between piperidine, triethyl-, diethyl-, *n*-dibutyl-, butylamines and the stable 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl free radical in benzene at room temperature has been studied. From UV spectroscopic data the stability constants of these complexes have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. хим., 36, 475 (1967).
2. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 485 (1972).

3. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 26, 707 (1973).
4. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2187.
5. P. Job, Ann. Chim., 19, 113 (1928).
6. Э. Г. Розанцев, Е. Н. Гурьянова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 979.
7. Ж. Лейзерович, Тезисы докл. VII Междунар. конгресса кристаллографов, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.
8. G. Berthier, H. Lemaire, A. Rassat, A. Viellard, Theor. Chim. Acta, 1965, 213.

УДК 547.361.221+535.243

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 VII 1973

Исследовано межмолекулярное взаимодействие поливинилметилового эфира (ПВМЭ) с различными растворителями (CCl_4 , C_6H_6 , CHCl_3 , H_2O). Методом ИКС показано, что макромолекула ПВМЭ способна образовывать водородные связи с соседними молекулами полимера, хлороформа и воды. Рассчитаны константы ассоциации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 2.

В настоящей работе исследуется характер межмолекулярных взаимодействий типа полимер—полимер и полимер—растворитель ПВМЭ в ряде растворителей методом ИКС.

Исследования гидродинамических свойств молекул ПВМЭ в растворах [1] показали, что в ацетоне образуются ассоциаты, приводящие к росту характеристической вязкости. В инертном растворителе—четырёххлористом углероде, не наблюдается изменения молекулярных характеристик. Высказывается предположение об определяющей роли водородной связи в образовании ассоциатов.

Поливинилметилловый эфир получен низкотемпературной полимеризацией в толуоле, средне-весовой молекулярный вес порядка $\sim 10^5$. ИК спектры поглощения в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ записаны на приборе Hilger H-800, $5000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ —на спектрофотометре ИКС-14 (призма Ф-1).

Сравнение спектров ПВМЭ в различных растворителях показало, что полоса симметричных валентных колебаний эфирной группы ($\nu_s = 1080\text{ см}^{-1}$) чувствительна к межмолекулярному взаимодействию. На рис. 1 представлена область валентных колебаний эфирной группы ПВМЭ в различных растворителях. В инертном растворителе—четырёххлористом углероде, полоса ассиметричных валентных колебаний группы C—O— 1100 см^{-1} сравнима по интенсивности с полосой ν_s . С увеличением способности растворителя к образованию водородных связей растёт интенсивность полосы ν_s 1080 см^{-1} , наибольшая ее интенсивность соответствует раствору ПВМЭ в воде.

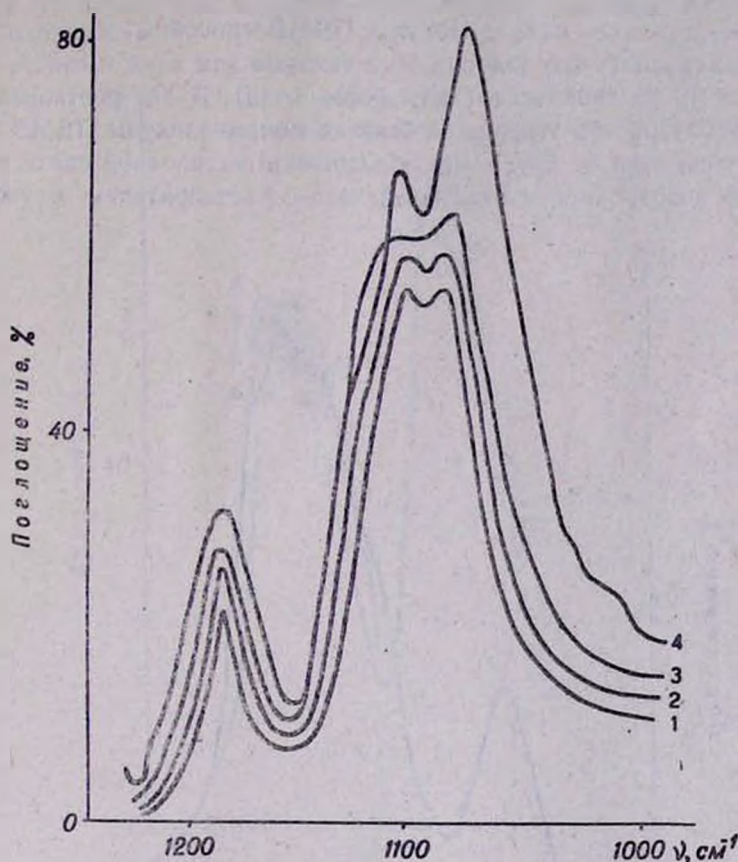


Рис. 1. ИК спектр поливинилметилового эфира в области валентных колебаний эфирной группы в различных растворителях: 1 — в четыреххлористом углероде, 2 — в бензоле, 3 — в хлороформе, 4 — в воде.

Если разность интенсивностей полос 1080 и 1100 см^{-1} обозначить через a , $a = I_{1080} - I_{1100}$, то степень ассоциации молекул ПВМЭ [2] будет

$$\alpha = \frac{a}{1+a}.$$

Таблица
Константы ассоциации поливинилового эфира

Растворитель	a	α
чистое вещество	1,25	0,50
CCl_4	0	0
C_6H_6	0,10	0,09
CHCl_3	0,35	0,24
H_2O	2,50	0,71

Согласно таблице, макромолекулы ПВМЭ способны образовывать ассоциаты, скрепленные водородными связями как сами с собой, так и с молекулами растворителя (хлороформ, вода). В 1% растворах ПВМЭ в четыреххлористом углероде и бензоле макромолекулы ПВМЭ настолько удалены друг от друга, что образование водородной связи полимер-полимер невозможно, а взаимодействие с растворителем отсутствует.

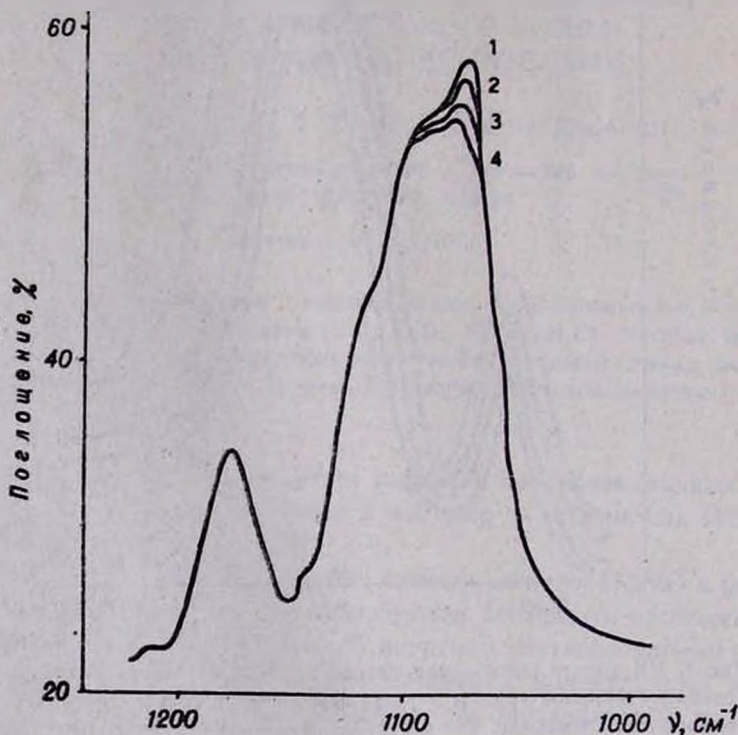


Рис. 2. ИК спектр поливинилметилового эфира: 1 — -33° , 2 — 0° , 3 — $+23^\circ$, 4 — $+60^\circ$.

Водородная связь между молекулами полимера разрушается при нагревании чистого ПВМЭ (рис. 2). С ростом температуры от -33° до $+60^\circ$ наблюдается падение интенсивности полосы 1080 см^{-1} и деформационных колебаний группы СН (рис. 3).

Наибольшее донорно-акцепторное взаимодействие наблюдается в растворе ПВМЭ в воде. Поскольку наблюдение за поведением гидроксильной группы воды по полосе валентных колебаний затруднено очень сильным поглощением, мы провели исследования на обертонах колебаний ОН группы— $5000\text{—}7000\text{ см}^{-1}$. При нагревании воды (рис. 4) наблюдается монотонное смещение полосы $2\nu_{\text{ОН}}\text{ } 6775\text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот, что объясняется разрывом водородных связей вода—вода (рис. 4. кр. 1). Этот процесс для 5% раствора ПВМЭ в воде носит выра-

женный кооперативный характер (рис. 4, кр. 2) вблизи НКТС (от 30 до 40°) [1].

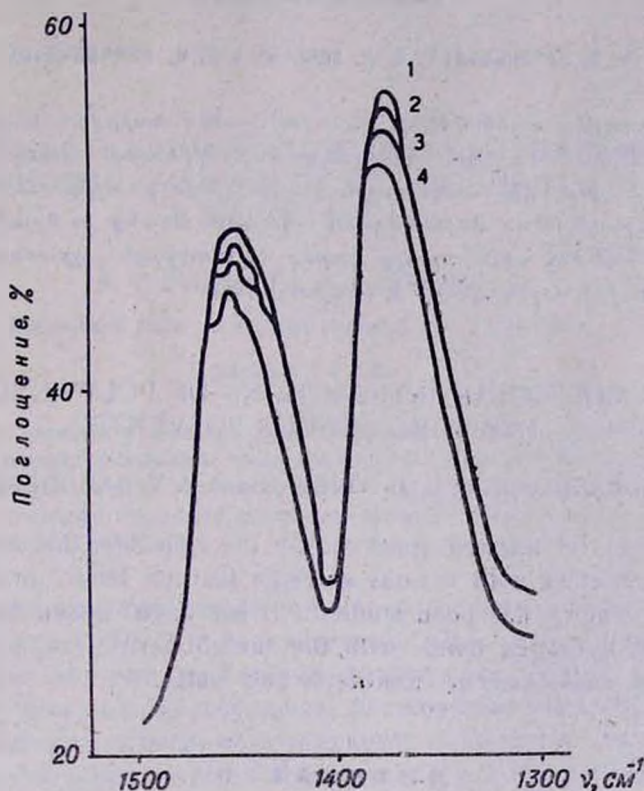


Рис. 3. Деформационные колебания CN группы: 1 — 26°, 2 — +2°, 3 — +30°, 4 — +94°.

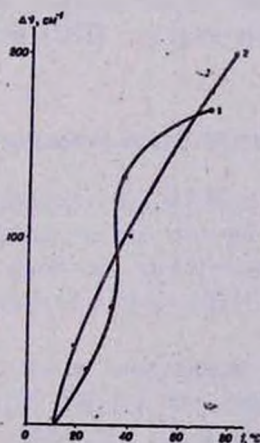


Рис. 4. Смещение частоты колебаний обертона ν_{OH} 6770 cm^{-1} :
1 — раствор ПВМЭ в воде, 2 — вода.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՄԵԹԻԼԵԹԵՐԻ ԵՎ ՏԱՐԲԵՐ ԼՈՒՄԻՆԵՆՏԻ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՓՈԽԱՋԴՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ, Վ. Զ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ինֆրակարմիր սպեկտրների մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիվինիլմեթիլենթերի (ՊՎՄԵ) տարբեր լուծիչների հետ (բենզոլ, տետրաքլորմեթան, քլորաֆորմ և ջուր) միջմոլեկուլային փոխազդման բնույթը, Հետազոտված է նաև պոլիմեր-պոլիմեր փոխազդման բնույթը առանց լուծիչների ջուրը է տրված, որ ՊՎՄԵ-ի մոլեկուլները կարող են առաջացնել ջրածնական կապեր քլորաֆորմի, ջրի մոլեկուլների և միմյանց հետ:

ON THE MOLECULAR INTERACTIONS OF POLYVINYLMETHYL
ETHER IN VARIOUS SOLVENTS

K. A. ORDUKHANIAN, V. J. TONoyAN and R. V. BAGHDASSARIAN

By means of Infrared spectroscopy the molecular interactions of polyvinylmethyl ether with various solvents (carbon tetrachloride, benzene, chloroform, water) has been studied. It has been shown that PVME is able to form hydrogen bonds with the neighbouring polymer molecules and with the molecules of chloroform and water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, вып 1, 83, 1973.
2. Водородная связь, Сб. статей, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 173

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛМЕЛАМИНА С ВИНЛАЦЕТАТОМ И ВИНИЛПРОПИОНАТОМ В ЭМУЛЬСИИ. II

А. Т. ТОРОСЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 7 I 1974

Показано, что введение в полимерную цепь винилацетата или сополимера винилацетата и винилпропионата небольшого числа циклических звеньев диаллилмеламина путем совместной полимеризации этих мономеров в эмульсионной системе приводит к значительному улучшению некоторых физико-механических свойств полимеров.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 2.

Ранее было показано, что совместная радикальная полимеризация диаллилцианамиды (ДАЦ) с винилацетатом (ВА) в массе и растворе протекает через внутримолекулярную циклизацию ДАЦ [1]. Образовавшиеся при этом низкомолекулярные растворимые сополимеры не отличаются высокими физико-механическими свойствами. Между тем, путем совместной полимеризации этих мономеров в эмульсионной системе удается получить полимеры с достаточно хорошими физико-механическими свойствами [2]. В этой связи представляло интерес изучить совместную полимеризацию диаллилмеламина (ДАМ) и винилацетата в эмульсии. Наряду с этим нами изучена также полимеризация ВА и ДАМ совместно с винилпропионатом (ВП) с целью получения более пластичного полимера.

Экспериментальная часть

Эмульсионную полимеризацию ВА-ДАМ и ВА-ВП-ДАМ проводили двумя способами: а) в качестве регулятора рН среды применялась уксусная кислота (УК), в качестве эмульгатора—оксигетилцеллюлоза (ОЭЦ), б) регулятор—бикарбонат натрия (БН), эмульгатор—поливиниловый спирт (ПВС).

Эмульсионные системы имели следующий оптимальный состав (в вес. %): а) вода 50, ОЭЦ 1,25, УК 0,2, персульфат аммония 0,4, смесь мономеров 48,15; б) вода 50, ПВС 3,2, БН 0,4, персульфат аммония 0,4, смесь мономеров 46. Содержание ДАМ в мономерной смеси варьировалось в пределах 2—5% веса, соотношение ВА к ВП в тройной системе составляло 1:1. Температура полимеризации $60 \pm 2^\circ$, тройной сополимериза-

ции $70 \pm 2^\circ$. Общая продолжительность процесса во всех опытах 10 час. Глубина полимеризации определялась по сухому остатку проб водной дисперсии, взятых через определенные промежутки времени. Содержание ДАМ в сополимерах определялось по данным анализа на азот. Полимер осаждался из эмульсии растворением в уксусной кислоте с последующим осаждением. Сушка полимера проводилась под вакуумом при $30-40^\circ$.

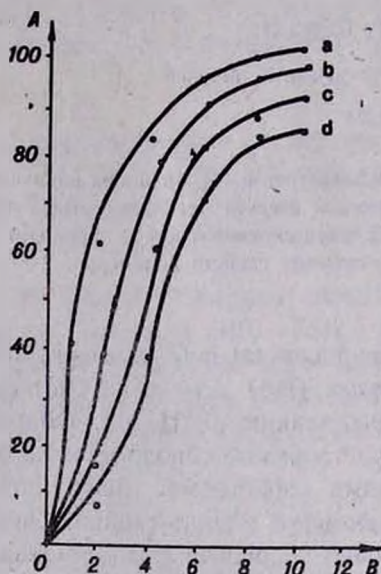


Рис. 1. Влияние содержания ДАМ в исходной мономерной смеси на скорость сополимеризации ВА и ДАМ (способ а): А — глубина сополимеризации, %, В — продолжительность, час. Содержание ДАМ в мономерной смеси (вес. %): а — 2, б — 3, с — 4, д — 5.

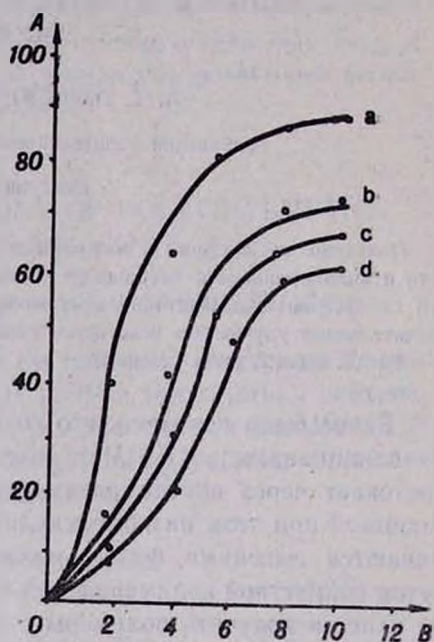


Рис. 2. Влияние содержания ДАМ в исходной мономерной смеси на скорость сополимеризации ВА и ДАМ (способ б): А — глубина сополимеризации, %, В — продолжительность, час. Содержание ДАМ в мономерной смеси (вес. %): а — 2, б — 3, с — 4, д — 5.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые совместной полимеризации ВА-ДАМ соответственно по а и б. Сополимеризация тройной мономерной смеси ВА-ВП-ДАМ изучалась только по а (рис. 3).

Были изучены некоторые физико-механические свойства ссополимеров ВА-ДАМ и ВА-ВП-ДАМ, полученных по а. С этой целью из водных дисперсий сополимеров в вакууме удалялись оставшиеся свободные мономеры (ВА и ВП), отливались пленки, которые сперва сушились в комнатных условиях, затем в вакуумном шкафу. Перед изготовлением пленок из водной дисперсии сополимера ВА-ДАМ последний подвергался пластификации смешением с дибутилфталатом (15% на сухой вес дисперсии).

Результаты физико-механических испытаний приводятся в табл. 1 и 2.

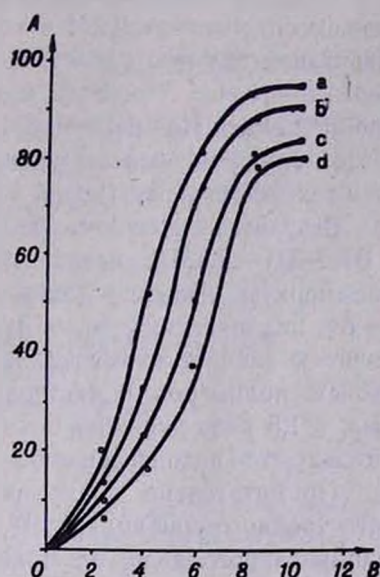


Рис. 3. Влияние содержания ДАМ в исходной мономерной смеси на скорость сополимеризации ВА-ВП-ДАМ (способ а): А — глубина сополимеризации, %, В — продолжительность, час. Содержание ДАМ в мономерной смеси (вес. %): а — 2, б — 3, в — 4, г — 5.

Таблица 1

Сополимер ВА-ДАМ (пластифицированный)

Содержание ДАМ в полимере, вес. %	Прочность при растяжении, кгс/см ²	Относительное удлинение, %	Водопоглощение за 24 часа, %	Т. разм., °С
2,10	85,2	402	12,8	120—125
3,25	103,0	395	14,2	125
4,50	112,0	350	15,6	135
5,60	102,0	315	19,8	135—140
Поливинилацетатная эмульсия (пластифиц.)	40,0	600	32,0	78—85

Таблица 2

Сополимер ВА-ВП-ДАМ

Содержание ДАМ в полимере, вес. %	Прочность при растяжении, кгс/см ²	Относительное удлинение, %	Водопоглощение за 24 часа, %	Т. разм., °С
2,2	80	350	13,0	120
3,4	125	260	13,5	120—125
4,4	118	250	14,8	125—130
5,6	100	220	18,5	130
Сополимер* ВА-ВП	32	500	25,0	76—80

* Водная дисперсия сополимера ВА-ВП в соотношении 1:1, приготовленная по а.

Обсуждение результатов

Судя по кинетическим кривым, приведенным на рис. 1 и 2, с увеличением содержания ДАМ в мономерной смеси ВА-ДАМ скорость полимеризации заметно падает. Полимеризация практически заканчивается через 8—10 час. Такая же картина наблюдается и при полимеризации тройной смеси ВА—ВП—ДАМ (рис. 3), однако скорость полимеризации в этом случае несколько меньше скорости полимеризации двойной смеси в тех же условиях (рис. 1 и 3).

Результаты физико-механических испытаний сополимеров ВА—ДАМ и ВА—ВП—ДАМ, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что введение в полимерную цепь винилацетата или винилацетата и винилпропионата 2—5% циклических звеньев ДАМ путем совместной полимеризации приводит к значительному улучшению некоторых физико-механических свойств полимеров. В частности, намного возрастает прочность на разрыв, в 1,5 раза увеличивается температура размягчения и значительно уменьшается водопоглощение.

Примечательно, что относительное удлинение непластифицированного тройного сополимера ВА—ВП—ДАМ мало отличается от пластифицированного двойного полимера ВА—ДАМ, что следует объяснить пластифицирующим действием звеньев ВП. Это дает основание рекомендовать тройной сополимер для непосредственного применения без предварительной искусственной пластификации, что придает ему известное преимущество перед двойным сополимером ВА—ДАМ.

ԴԻԱԼԼԻՄԵԼԱՄԻՆԻ ՀԱՄԱՏԵԳ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Բ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ Ե Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիալլիմելամինի ցիկլիկ օղակների ոչ մեծ քանակների ներմուծումը վինիլացետատի կամ վինիլացետատ և վինիլպրոպիոնատ համապոլիմերի պոլիմերային շղթա բերում է պոլիմերի ֆիզիկա-մեխանիկական մի քանի հատկությունների լավացման,

EMULSION COPOLYMERIZATION OF DIALLYLMELAMINE
WITH VINYLACETATE AND VINYLPROPIONATE

A. T. TOROSSIAN and H. G. SAYADIAN

It has been shown that some of the physico-chemical properties are improved when a limited number of cyclic diallylmelamine groups are introduced in vinylacetate polymers and its copolymers with vinyl propionate by means of emulsion copolymerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 22, 528 (1969).

УДК 678.763 2:678.023:541.12.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ МЕХАНО- ДЕСТРУКЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И ВЯЗКО- ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Д. Г. ГЕОЛЕЦЯН, Ю. К. КАБАЛЯН и Н. Д. ЗАХАРОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Ярославский политехнический институт

Поступило 27 XI 1973

Изучено влияние стабилизаторов (бисалкофен БП, неозон Д и П-23) на молекулярный вес и вязкость по Муни наирита П в ходе пластикации в среде воздуха при 25°

Показано, что стабилизатор бисалкофен БП (НГ-2246) дает возможность изменять молекулярный вес и вязкость по Муни наирита П в широких пределах. Использование неозона Д и П-23 в наирите П ограничивает возможность изменения молекулярного веса.

Выведено соотношение, связывающее молекулярный вес наирита П с вязкостью по Муни.

Рис. 3. табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Основным следствием механо-химического превращения (механо-деструкции) полимеров является падение молекулярного веса с определенной закономерностью, что, в свою очередь, приводит к изменению вязко-пластических свойств полимеров [1—4].

Задача состоит в том, чтобы по мере возможности замедлить химические процессы, приводящие к разрушению полимера, что достигается использованием стабилизаторов.

В настоящей работе изучено влияние различных стабилизаторов: фенил-β-нафтиламина (неозон Д), бис-(2-окси-5-метил-3-трет-бутилфенил)-метана (бисалкофен БП) и 2,4,6-три-трет-бутилфенола (П-23) на молекулярный вес и вязко-пластические свойства хлоропренового каучука—наирита П.

Экспериментальная часть

Наирит П, полученный эмульсионной полимеризацией хлоропрена, характеризуется высокой стабильностью свойств при хранении из-за отсутствия в основной макроцепи сульфидных и полисульфидных связей.

Для исследования был использован наирит П без стабилизатора с исходным средним молекулярным весом 340000. Пластикация каучука проводилась на лабораторных микровальцах.

Стабилизатор в количестве 2% вводился в каучук в процессе пластикации и изучалась кинетика изменения молекулярного веса, вязкости и пластичности.

Молекулярный вес исследуемого каучука определялся вискозиметрически в бензоле при 20° по формуле [5].

$$[\eta] = 0,16 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,70}.$$

Вязкость каучука определялась на вискозиметре типа Муни при 100°.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, при пластикации без стабилизатора (кр. 1) молекулярный вес уменьшается, что свидетельствует о преобладании скорости деструкции над скоростью структурирования. Образовавшиеся при пластикации макрорадикалы стабилизируются кислородом воздуха и молекулярный вес уменьшается. Введение стабилизатора НГ-2246 в наирит П незначительно сказывается на скорости изменения молекулярного веса (рис 1, кр. 2). При деструкции стабилизатор взаимодействует с образовавшимися в процессе пластикации макрорадикалами, образуя стабильную макромолекулу с одновременным отщеплением нового свободного радикала. В данном случае стабилизатор и кислород воздуха расходуются в основном на стабилизацию макрорадикала.

При применении стабилизаторов П-23 (кр. 4) и неозона Д (кр. 3) наблюдаются аналогичные закономерности изменения молекулярного веса.

В начале процесса пластикации, когда число больших молекул относительно велико, деструкция преобладает над структурированием и молекулярный вес уменьшается. Однако уже через 12—15 мин. пластикации значение среднего молекулярного веса не изменяется, что можно объяснить равенством скоростей деструкции и структурирования. Стабилизаторы (П-23 и неозон Д) при этом уже частично участвуют в стабилизации образовавшихся макрорадикалов, что сказывается на среднем молекулярном весе наирита П.

Исходя из этого можно сказать, что стабилизаторы П-23 и неозон Д при пластикации наирита П на воздухе при 25° уменьшают эффективность деструкции (кр. 3 и 4).

На рис. 2. приведена зависимость вязкости по Муни наирита П с различными стабилизаторами (НГ-2246, неозон Д, П-23) от времени пластикации в воздухе при 25°, откуда видно, что в течение всего времени пластикации наирита П без стабилизатора и со стабилизатором НГ-2246 значение вязкости по Муни снижается (кр. 1,2).

При введении неозона Д и П-23 вязкость по Муни наирита П принимает свое определенное минимальное значение после 12—15 мин. пластикации (кр. 3,4).

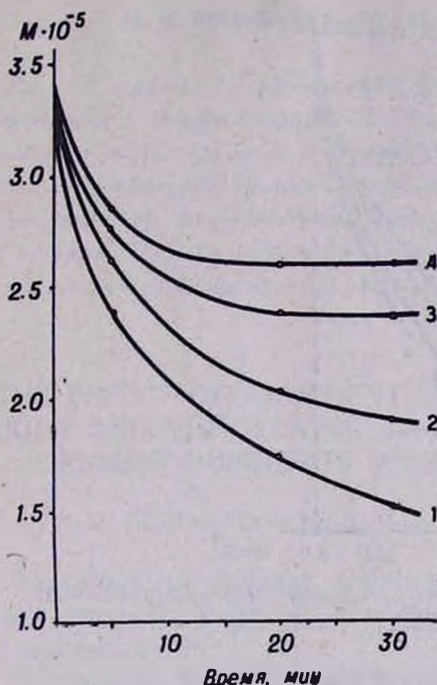


Рис. 1. Изменение среднего молекулярного веса наирита П при пластикации в присутствии разных стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — НГ-2246, 3 — неозон Д, 4 — П-23.

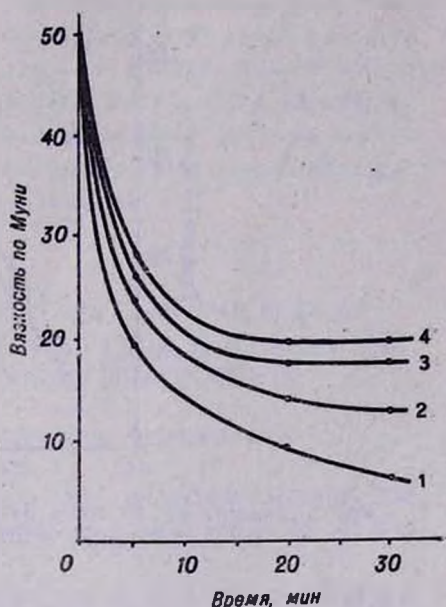


Рис. 2. Зависимость вязкости по Муни наирита П от времени пластикации в присутствии разных стабилизаторов: 1 — без стабилизатора, 2 — НГ-2246, 3 — неозон Д, 4 — П-23.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между молекулярным весом и вязкостью по Муни для наирита П, заправленного различными стабилизаторами. В связи с этим на рис. 3 приведена зависимость вязкости по Муни от среднего молекулярного веса наирита П, которая может быть описана уравнением

$$M_r = M_{\infty} + A_1 e^{k \ln \frac{\mu_r - \mu_{\infty}}{A_2}}$$

где M_{∞} — минимальный молекулярный вес полимера, A_1 , A_2 — постоянные для полимера данного молекулярного веса, μ_{∞} — минимальная вязкость по Муни данного полимера, k — константа скорости деградации.

Данное уравнение выведено при использовании зависимостей молекулярного веса и вязкости по Муни от времени вальцевания согласно [1].

Значения констант уравнения, рассчитанные из экспериментальных данных (рис. 3) на электронно-вычислительной машине «Наирн», приведены в таблице.

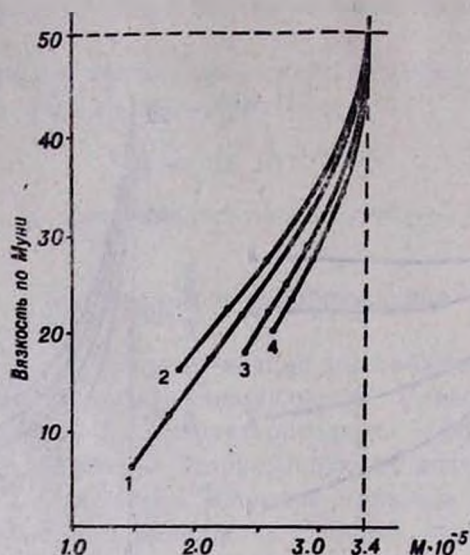


Рис. 3. Зависимость вязкости по Муну от среднего молекулярного веса: 1 — без стабилизатора, 2 — НГ-2246, 3 — неозон D, 4 — П-23.

Как видно из приведенной таблицы, экспериментальные данные существенно различаются от рассчитанных на ЭВМ.

Таблица

Сравнение экспериментальных данных с расчетными

Стабилизатор	M_0	$M \cdot 10^{-5}$		$A_1 \cdot 10^{-5}$		μ_0	μ_0		A_2		k
		эксп.	расч.	эксп.	расч.		эксп.	расч.	эксп.	расч.	
Без стабилизатора	3,4	1,5	1,73	1,9	1,70	48	5,0	7,73	43,0	40,02	0,88
НГ-2246	3,4	1,9	1,93	1,5	1,44	48	13,0	14,50	35,0	32,50	0,63
Неозон Д	3,4	2,4	2,40	1,0	1,04	48	17,5	17,48	30,5	29,60	0,87
П-23	3,4	2,6	2,61	0,8	0,82	48	20,0	19,10	28,0	28,00	0,84

Выведенное уравнение имеет большое практическое значение, т. к. облегчает выбор режима переработки для получения полимера с заданным средним молекулярным весом.

ՄԵԽԱՆԱ-ԴԵՍՏՐՈՒԿՑԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ՏԱՐՐԵՐ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐԻ
ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՓԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ԿՇՌԻ ԵՎ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ձ. Գ. ԳՅՈԼԵՏԻԱՆ, ՅԱՆ. Կ. ԿԱԲԱԼԻԱՆ և Ն. Դ. ԶԱԽԱՐՈՎ

Ցույց է տրված, որ բխակոֆեն ԲՊ (ՈԴ-2246) կայունացուցիչը հնարավորություն է տալիս նախիրիտ Պ-ի պլաստիկացիայի ընթացքում փոփոխել նրա մոլեկուլային կշիռը և մածուցիկությունը ըստ Մոմիի նեոզոն «Դ» և Պ-23 կայունացուցիչների օգտագործման դեպքում նախիրիտ Պ-ի վերահիշյալ հատկությունների փոփոխման սահմանը խիստ փոքրանում է: Դուրս է բերված նախիրիտ Պ-ի մոլեկուլային կշռի և մածուցիկության կապը՝ վերահիշյալ կայունացուցիչների օգտագործման պայմաններում:

THE EFFECT OF DIFFERENT STABILIZERS ON MOLECULAR WEIGHT AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF A CHLOROPRENE RUBBER DURING ITS MECHANICAL DESTRUCTION

D. G. GEOLETSIAN, Yu. K. KABALIAN and N. D. ZAKHAROV

The effect of different stabilizers on the molecular weight and Mooney viscosity of Nalrit P in the course of plasticization in air has been studied at 25°C.

Bisalkophen BP (NG-2246) has been shown to change the molecular weight and Mooney viscosity of Nalrit P over a wide range. The use of Neozone D and P-23 in Nalrit P limits the changes of molecular weight.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Барамбойм, Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 42.
2. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 56.
3. Д. Г. Геолецян, Р. В. Багдасарян, С. П. Хачикян, Ю. К. Кабалян, Высокомол. соед., 14, 466 (1972).
4. Д. Г. Геолецян, Ю. К. Кабалян, Каучук и резина, 11, 17 (1972).
5. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Высокомол. соед., А12, 1078 (1970).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.846+543.848

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА И ГАЛОГЕНОВ
 (Cl, Br, I) В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1974

Предложен новый вариант совместного микроопределения азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях с применением в качестве источника кислорода порошка перманганата калия, продукт термического распада которого служит катализатором сжигания и поглотителем галогена (Cl, Br, I) и их соединений. Точность определения азота и галогенов (Cl, Br, I) $\pm 0,20$ абс. %.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

В настоящее время известно весьма ограниченное число методов совместного определения азота и галогенов в органических соединениях. Некоторые из них основываются на нагревании или сплавлении органического вещества с металлами Na [1], K [2], Mg [3], сплавом Декарда [4, 5] или силицидом магния [6], в результате чего азот определяется либо титриметрически в виде CN^- [1, 2], либо в виде NH_3 в диффузионном приборе [3—6]. Другие методы основываются на сжигании органического вещества с окислами металлов (например с $MgO + NiO$ [7] при совместном определении фтора, хлора и азота [7] и с MnO_2 при совместном определении азота и хлора [8]), служащими в качестве катализаторов сжигания и поглотителей галогенов и их соединений. Азот выделяется в свободном состоянии и определяется газометрически. Галогены во всех случаях определяются объемным способом.

Нами предложен новый вариант совместного определения азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях с использованием в качестве источника кислорода порошка перманганата калия, продукт термического распада которого служит катализатором сжигания и поглотителем галогенов и их соединений.

Экспериментальная часть

При совместном микроопределении азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях сжигание вещества проводится в атмосфере

ре чистого углекислого газа. Поэтому в качестве источника углекислого газа использован сухой лед, помещенный в 2-литровый сосуд Дьюара, плотно закрывающийся пробкой с двумя отводными трубками, снабженными краниками. Одна из трубок служит для соединения сосуда с трубкой для сжигания. Вторая трубка П-образной формы вводится в мензурку с водой и служит в качестве предохранителя.

Наполнение кварцевой трубки для сжигания производится как описано в [9]. Длина слоя восстановленной металлической меди взята почти вдвое больше, чем по Дюма-Преглю для обеспечения длительности работы слоя, т. к. в нашем методе при разложении перманганата калия выделяется кислород, излишек которого (т. е. та часть, которая не расходуется на окисление органического вещества) должен связываться с восстановленной медью.

Подготовка трубки для сжигания к работе производится как обычно. Взятие навески перманганата калия и добавление зернистого кварца, сжигание навески и определение азота производятся по [9]. Сжигание проводится при 850—900°.

Серия опытов для выбора оптимальной температуры сжигания, проведенная на солянокислом бензидине, показала, что воспроизводимые результаты для азота и галогенов (Cl, Br, I) получаются в интервале 750—950°. При температурах ниже 750° не обеспечивается полного сжигания вещества, а выше 950° не были исследованы вследствие спекания содержимого пробирки. Сжигание веществ при 750—800° происходит медленно и требует больших затрат времени, поэтому более целесообразно производить его в интервале 850—900°.

Для определения содержания галогенов (Cl, Br, I) в органическом соединении содержимое пробирки количественно переносится дистиллированной водой в воронку с фильтром и несколько раз промывается дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы фильтрат, собираемый в конической колбе, составлял приблизительно 30—40 мл. В фильтрат проходят ионы галогенов (Cl^- , Br^- , I^-). Для определения Cl^- или Br^- к фильтрату добавляют 3—4 капли перекиси водорода, 3—4 мл 0,1 н раствора HNO_3 и кипятят до объема 20 мл. Раствор охлаждают, содержание Cl или Br определяют меркуриметрическим методом. Для определения I^- к фильтрату добавляют 2 мл 10% раствора Na_2SO_4 , 1 мл CH_3COOH (1:2), 2 капли 0,5% водного раствора эозина и титруют 0,01 н раствором AgNO_3 .

Результаты анализов некоторых веществ приведены в таблице. Общая продолжительность анализа 30—40 мин, т. е. совместное определение азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях занимает столько времени, сколько нужно только для определения азота.

Точность и надежность метода были проверены в широком диапазоне веществ с различным составом и структурой.

Таблица

Вещество	Навеска, г	% N			% Hal		
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
$\text{H}_3\text{N}^+\text{Cl}^- - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$	3,550 4,100	10,89	10,95 10,82	+0,06 -0,07	27,62	27,49 27,42	-0,13 +0,20
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$	3,690 4,250	7,54	7,73 7,50	+0,19 -0,04	19,13	18,95 19,01	-0,18 -0,12
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	3,870 4,520	5,30	5,45 5,20	+0,15 -0,10	13,42	13,55 13,48	+0,13 +0,06
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\text{Br}^- \begin{cases} \text{CH}_2\text{COCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	3,895 3,860	4,86	5,06 4,94	+0,20 +0,08	27,78	27,72 27,60	-0,06 -0,18
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{Br}^- \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	3,230 3,620	4,18	4,25 4,10	+0,07 -0,08	24,09	24,28 24,00	+0,19 -0,09
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\text{Br}^- \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	4,190 3,830	4,06	4,11 4,20	+0,05 +0,14	23,25	23,40 23,29	+0,15 -0,04
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{I}^- \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	4,135 3,640	4,33	4,50 4,36	+0,17 +0,03	39,31	39,14 39,36	-0,17 +0,05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$	4,150 4,510	5,44	5,34 5,29	-0,10 -0,15	49,41	49,37 49,30	-0,04 -0,11
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	3,850 4,290	9,62	9,70 9,51	+0,08 -0,11	24,39	24,52 24,59	+0,13 +0,20
I. $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	3,400	7,50	3,50	+0,15	20,50	20,34	-0,16
II. $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$	4,100						
I.	3,710	7,660	3,95	+0,14	19,38	19,45	+0,07
II.	3,950						

ԱՋՈՏԻ ԵՎ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՆՄՅԱՆ, Ա. Ս. ԹԵՎՈՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում ազոտի և հալոգենների (Cl, Br, I) համատեղ միկրոորոշման նոր տարբերակ, Օր-

դանական միացությունը պիրոլիտիկ քայքայման են ենթարկում կվարցի խողովակում մաքուր ածխածնի դիօքսիդի մթնոլորտում: Միացության լրիվ օքսիդացումը ապահովելու համար հետազոտվող նյութի կշռանքի հետ խառնում են 25—30 մգ KMnO_4 -ի փոշի, որը հանդիսանում է թթվածնի աղբյուր, իսկ նրա ջերմային քայքայման պրոդուկտը որպես այրման կատալիզատոր և հալոգենների ու նրանց միացությունների կլանիչ: Օրգանական միացության այրումը տանում են Դյումա-Պրեգլի եղանակով ազոտի միկրոորոշման սարքում, միայն այն տարբերությամբ, որ վերականգնված պղնձի շերտի երկարությունը մոտ 2 անգամ մեծ է, քան Դյումա-Պրեգլի սարքումն է: Ազոտը որոշում են սովորական Դյումա-Պրեգլի եղանակով, իսկ հալոգենները՝ ծավալային եղանակով:

Որոշման տեղությունը 30—40 բոպե է: Ազոտի և հալոգենների (Cl, Br, I) որոշման բացարձակ ճշտությունը = 0,20% է:

SIMULTANEOUS MICRODETERMINATION OF NITROGEN AND HALOGEN (Cl, Br, I) IN ORGANIC COMPOUNDS

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

A new method of simultaneous microdetermination of nitrogen and halogen (Cl, Br, I) is described. Potassium permanganate is the source of oxygen and its thermal destruction product is used as an oxydation catalyst and absorbent of halogens (Cl, Br, I) and their compounds. Combustion is carried out in a Dumas-Pregle apparatus. Nitrogen is determined by the Dumas-Pregle method, and halogens are determined by volumetry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Brawn, W. K. R. Musgrave, Anal. chim. Acta, 12, 29 (1955).
2. М. Н. Чумаченко, Р. А. Мухамедшина, Пробл. аналит. хим., «М», т. 1, 1970, стр. 164.
3. П. Н. Федосеев, В. Д. Осадчий, Изв. ВУЗ, Техн. легк. пром., 1969, 57.
4. В. М. Владимирова, П. Н. Федосеев, В. Д. Осадчий, Изв. ВУЗ, Техн. легк. пром., 1972, 51.
5. П. Н. Федосеев, В. М. Владимирова, В. Д. Осадчий, Изв. ВУЗ, Химия и хим. техн., 15, 1885 (1972).
6. В. Д. Осадчий, П. Н. Федосеев, Заяв. лаб., 36, 1042 (1970).
7. Н. Э. Гельман, Н. И. Ларина, ЖАХ, 19, 593 (1964).
8. Iasufi Ito, Taisa Ueda, C. A., 61, 13874 (1964).
9. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПИПЕРИДИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА МОДИФИЦИРОВАННЫМ
ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТ—АКРИЛОНИТРИЛ

Ж. А. КАЗАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Г. САДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 III 1975

Изучен процесс получения привитого сополимера модифицированный поливиниловый спирт (МПВС)—акрилонитрил (АН) в водном растворе при 70° в присутствии персульфата аммония при pH 1—3. Выявлены закономерности процесса, связанные с изменением концентраций полимера и мономера.

Установлено увеличение температуры стеклования привитого сополимера на 15—20° в образцах с содержанием полиакрилонитрила (ПАН) от 20 до 75% по сравнению с чистым ПАН.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 6

Целью данной работы явилось исследование процесса привитой сополимеризации АН в водных растворах МПВС, выяснение состава и свойств продукта сополимеризации.

В работе [1], выполненной с целью применения полученного продукта в качестве пленкообразователя, описан процесс привитой сополимеризации АН в водных растворах поливинилового спирта (ПВС). В [2,3] показано, что кислотным гидролизом сополимера винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ) получен модифицированный, содержащий пиперидиновые кольца, поливиниловый спирт, обладающий ценными физико-химическими свойствами, в частности повышенной термостойкостью. На основании этого предполагалось, что прививка полиакрилонитрильных боковых цепей к полученному МПВС приведет к образованию сополимера с новыми свойствами и лучшими физико-механическими показателями по сравнению с привитым сополимером ПВС-АН.

Экспериментальная часть

Для прививки был использован МПВС, содержащий 10,65, 14,6 и 19,3 вес. % кватернизованных хлористым водородом пиперидиновых колец. МПВС был получен кислотным гидролизом водных дисперсий сополимера ВА с ДАЦ с последующим осаждением и тщательной промывкой ацетоном [3]. Прививка проводилась методом свободно-радикальной передачи цепи на полимер при концентрациях инициатора—персульфата аммония—1% от количества АН, МПВС 4—8% и АН 4—15% при рН среды 1—3. Полимеризацию проводили при 70° 20—90 мин. Продукты реакции осаждались ацетоном из водной дисперсии и высушивались до постоянного веса. При использовании более концентрированных растворов МПВС образовывались гелеобразные дисперсии. Содержание привитого сополимера определяли весовым методом и по элементному анализу азота методом Кьельдаля [4]. Температуры стеклования образцов определялись на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-1В фирмы «Перкин-Эльмер».

Отделение привитого сополимера от непрореагировавшего МПВС осуществлялось экстрагированием последнего горячей водой в течение 15—20 час. Остаток экстрагировали 60% водным раствором хлористого цинка для выделения гомополимера—полиакрилонитрила (ПАН). Привитые полиакрилонитрильные цепи были выделены из сополимера деградацией основных скелетных цепей с помощью 30% HNO_3 в течение 3 час. при 70° [5]. Молекулярные веса привитых цепей определялись в вискозиметре типа Уббеллоде.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены полученные результаты.

Для сопоставления там же приводятся данные для обычного ПВС из [1] (табл. 2).

Из данных табл. 1 и 2 следует, что при одинаковом содержании пиперидиновых звеньев и концентрации МПВС в реакционной системе с увеличением концентрации АН количество связанного МПВС увеличивается, а эффективность прививки уменьшается. Между тем, в случае ПВС количество связанного ПВС остается неизменным. Указанная закономерность сопровождается монотонным увеличением общей конверсии АН с увеличением его содержания в реакционной смеси. Эти результаты для МПВС полностью согласуются с теоретически выведенными и практически полученными результатами работы [6]. С другой стороны, с увеличением содержания пиперидиновых колец в МПВС, содержание АН в привитом сополимере увеличивается (рис.). Надо отметить, что в работе [1] не наблюдается зависимости количества связанного ПВС от содержания прививаемого полимера в системе.

Таблица 1

Содержание пиперидин. колец, вес. %	МПВС/АН в реакционной смеси, %	Соотношение МПВС:АН	Суммарная конверсия АН, %	Содержание ПАН в прив. сополимере, %	Количество связанного МПВС, %	Состав привитого сополимера	$\bar{M}_n$ боковых цепей	Эффект прививки
						МПВС/ПАН		
14,6	5,5	1:1	27,2	21,40	50,20	53/47	37580	0,93
14,6	7,5:3,75	2:1	52,9	20,00	47,20	62/38	35415	—
14,6	5,5	1:1	82,6	46,10	70,68	47/53	136300	0,93
14,6	7,5:7,5	1:1	90,0	47,40	80,00	42/58	208500	—
14,6	5,10	1:2	68,0	57,46	76,85	28/72	330500	0,75
14,6	5,15	1:3	98,66	74,74	82,75	22/78	620100	0,54
10,6	8,4	2:1	25,00	11,10	—	66/34	—	—
19,3	8,4	2:1	34,20	26,00	—	55/45	—	—
19,3	5,15	1:3	—	—	—	14/86	874000	—

Примечание: первая строка относится к полимеризации гидролизата МПВС (кислотность 8%).

Таблица 2

Состав полимерной смеси, % П/М	Соотношение П/М	Концентрация ПВС в продукте	Количество ПВС, связанного с ПАН, %	Содержание гомополимера, ПАН	Состав привитого сополимера	$\bar{M}_n$ боковых цепей
					ПВС/ПАН	
4:2	1:0,5	20	38	0	60/40	23000
8:4	1:0,5	20	37	0	60/40	39100
4:3,2	1:0,8	37	38	следи	40/60	42600
8:6,4	1:0,8	39	39	0	38/62	98000
2,8:4	1:1,4	50	40		29/71	54600
5,6:7,8	1:1,14	50	38		27/73	118300
2,8:7	1:2,5	70	40	следи	16/84	170000
5,6:14	1:2,5	70	40	0	16/84	314000

Совокупность приведенных данных указывает на отличие механизмов прививки в обоих случаях. Если у обычного ПВС прививка идет за счет метиленового водорода главной цепи, то в нашем случае, очевидно, имеет место отщепление аминного водорода пиперидинового кольца. Это подтверждается ИК спектральными данными уменьшения интенсивности ν_{NH} полосы при 3200 см^{-1} вследствие прививки. Кроме элементного анализа, наличие ПАН цепей в привитом продукте доказывается полосой поглощения $\nu_{C=N}$ в области 2250 см^{-1} . Наконец, величины молекулярных весов привитых ПАН цепей увеличиваются с повышением концентрации мономера независимо от остальных концентрационных параметров реакционной системы.

Температуры стеклования указывают на значительное увеличение теплостойкости вследствие прививки. Так, если для исходного МПВС с содержанием пиперидиновых звеньев 14,3% $t_{ст.} = 45^\circ$, то для привитых сополимеров с содержанием ПАН 46 ($\overline{M}_n = 136300$) и 75% ($\overline{M}_n = 620100$) $t_{ст.}$ составляют соответственно 117 и 123° .

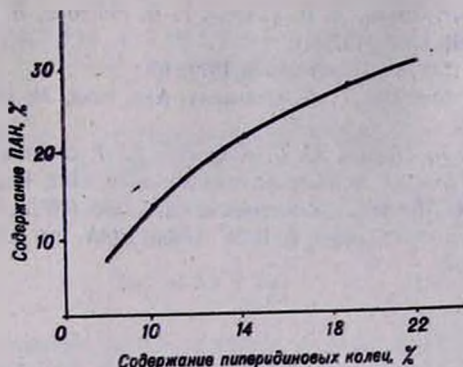


Рис. Зависимость содержания ПАН от содержания пиперидиновых колец (соотношение П/М 8:4).

ԱԿՐԻԼԱՆԻՏՐԻԼԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿԵՆՆՐՈՎ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ԼՈՒՅՈՒՅԹՈՒՄ

I. ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏ-ԱԿՐԻԼԱՆԻՏՐԻԼ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ժ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Մշակված է մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտ-ակրիլանիտրիլ պատվաստված սոպոլիմերի ստացումը ջրային լուծույթում 70° -ում ամոնիում պերսուլֆատի ներկայությամբ միջավայրի pH 1—3 դեպքում: Պարզաբանված է պրոցեսի օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ պատվաստած սոպոլիմերների նմուշները մաքուր հոմոպոլիմերների նկատմամբ ունեն 15—20°-ով բարձր ապակեցման ջերմաստիճան:

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN SOLUTIONS OF POLYVINYLALCOHOL, MODIFIED BY PIPERIDINE RINGS

I. THE FORMATION OF MODIFIED POLYVINYLALCOHOL-ACRYLONITRILE GRAFT COPOLYMER

Zh. A. KAZARIAN, V. H. DANIELIAN and H. G. SAYADIAN

Graft copolymerization of acrylonitrile in aqueous solutions of modified polyvinylalcohol in the presence of ammonium persulfate has been

studied. It has been found, that the glass-transition temperature of the graft copolymers is 15—20° higher than that of clean polyacrylonitrile.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Смирнова, П. И. Зубов, А. В. Уваров, Т. В. Райкова, Н. М. Кудряцева, *Высокомол. соед.*, **14**, 1169 (1972).
2. Д. А. Симонян, А. Г. Саядян, *Пластмассы*, 1971, 10.
3. А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганисян, *Авт. свид. № 425924*, *Бюлл. изобрет.* № 16, 74 (1974).
4. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, *Анализ полимеризационных пластмасс*, Изд. «Химия», М., 1965.
5. П. Г. Даниелян, Р. М. Ливицц, *Высокомол. соед.*, **8**, 150 (1966).
6. В. А. Даниелян, *Высокомол. соед.*, **8**, 1866 (1966); **10A**, 235 (1968).

МАСС-СПЕКТРЫ 4-АМИНО-5-(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛ)- ПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, М. А. КАЛДРИҚЯН,
 Л. А. ГРИГОРЯН и А. А. АРОЯН

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

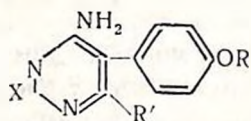
Поступило 3 XII 1974

Исследованы масс-спектры 2-окси-, 2-меркапто- и 2,4-диамино-5-(*n*-алкоксифенил)-пиримидинов. Диссоциативная ионизация молекулярных ионов протекает преимущественно в двух направлениях: распад алкоксильного центра с последующей деструкцией связей пиримидинового ядра и распад последнего с дальнейшим выбросом алкила и алкена.

Рис. 3, библи. ссылок 10.

Настоящая работа является продолжением систематического исследования в области биологически активных соединений пиримидинового ряда. Ранее нами были изучены масс-спектры 5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов с различными функциональными группами в положениях 2, 4 и 6 [1,2]. Было показано, что алкоксифенильная группа существенно подавляет распад пиримидинового ядра при электронном ударе, что объясняется легкостью разрыва бензильной связи и распада алкоксильного центра. Можно было ожидать, что введение алкоксифенильной группы вместо алкоксифенильной увеличит вероятность распада пиримидинового ядра при электронном ударе.

С этой целью нами исследованы масс-спектры пиримидинов I—XVI, синтез которых описан в [3].



	X	R	R'		X	R	R'
I	H	CH ₃	H	IX	SH	CH ₃	H
II	H	C ₂ H ₅	H	X	SH	C ₂ H ₅	H
III	NH ₂	CH ₃	H	XI	SH	C ₃ H ₇	H
IV	NH ₂	C ₂ H ₅	H	XII	SH	C ₄ H ₉	H
V	NH ₂	C ₄ H ₉	H	XIII	NH ₂	CH ₃	COOH
VI	OH	CH ₃	H	XIV	NH ₂	C ₂ H ₅	COOH
VII	OH	C ₃ H ₇	H	XV	NH ₂	C ₃ H ₇	COOH
VIII	OH	C ₄ H ₉	H	XVI	NH ₂	C ₄ H ₉	COOH

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, при энергии ионизирующих электронов 30—40 эв и температуре напуска на 40—60° ниже температуры плавления исследованных пиримидинов.

Масс-спектры всех изученных соединений характеризуются максимальным пиком молекулярных ионов. В спектре I (рис. 1) имеется заметный пик двухзарядного молекулярного иона с m/e 100,5. Значительной интенсивностью обладают пики ионов $(M-1)^+$. Так, в спектре I интенсивность последнего составляет около 75% от максимального пика. По-видимому, потеря водорода приводит к замыканию цикла через атом азота как в случае фенилзамещенного пиримидина [4], так и пиридина [5].

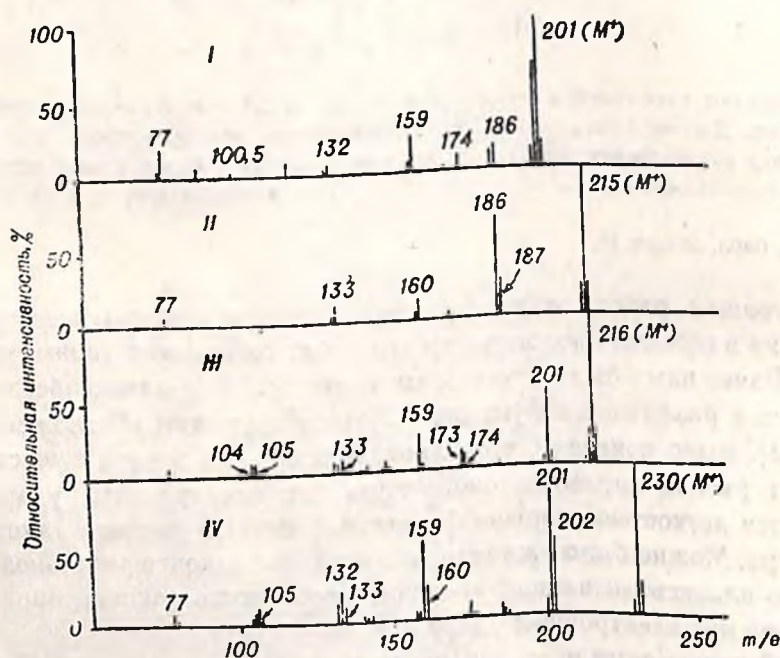
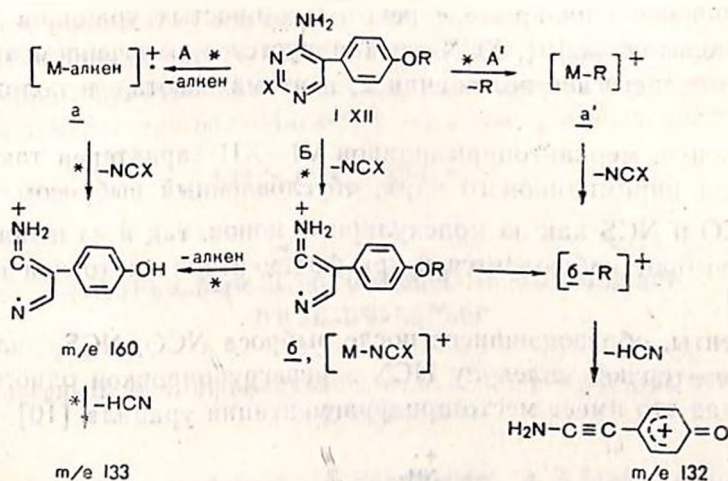


Рис. 1. Масс-спектры 4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов I—II и 2,4-диамино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов III—IV.

Диссоциативная ионизация молекулярных ионов I—XII протекает преимущественно по двум направлениям: распад алкоксильного центра с последующей деструкцией связей пиримидинового ядра и распад последнего с дальнейшим выбросом алкила и алкена. Образовавшиеся при этом фрагменты далее теряют молекулу HCN.

Основные пути распада подтверждены наличием в масс-спектрах пиков соответствующих метастабильных ионов. Распад по пути А имеет место, когда R содержит более одного атома углерода. Распад по пути Б в случае моно- и диаминопиримидинов I—V резко подавляется при увеличении длины алкильного радикала.



Весьма вероятно, что распад пиримидинового ядра 2-аминопиримидинов I, II протекает по механизму, выдвинутому Нишиваки [6] и Хмельницким [7], согласно которому, HCN элиминируется с включением атома углерода, находящегося в положении 4. Это возможно, когда молекулярный ион и ионы *a* и *a'* существуют в иминной форме. Поэтому, можно допустить, что в случае соединений I, II ион $(M-\text{HCN})^+$ и ионы с *m/e* 160 и 159 имеют структуру замещенного имидазола.

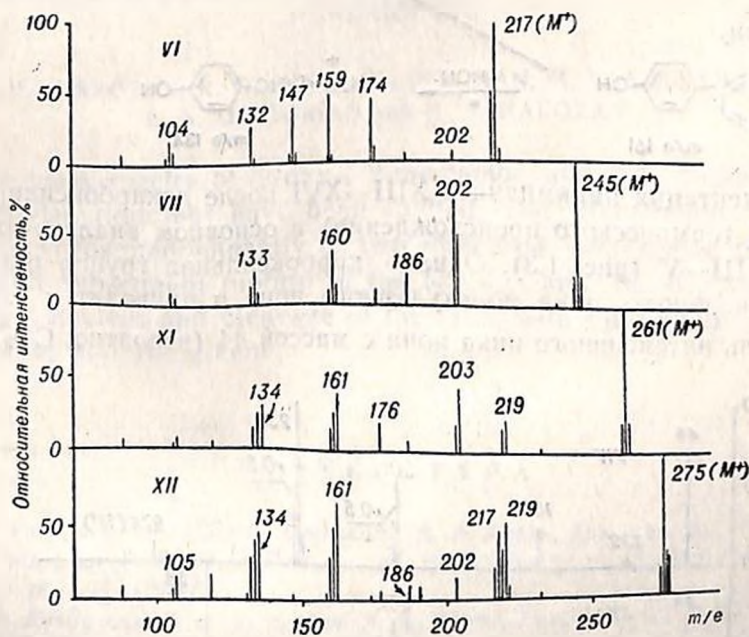


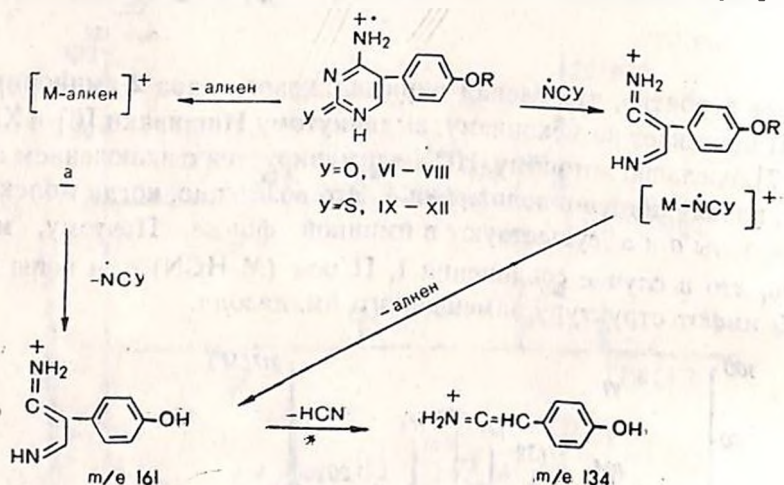
Рис. 2. Масс-спектры 2-окси-4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов VI—VII и 2-мерkapто-4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов XI—XII.

Однако для соединений III—XII распад пиримидинового цикла обусловлен выбросом нейтральной частицы XCN ($X=\text{NH}_2, \text{OH}, \text{SH}$) и,

как было показано на примере некоторых простых урацилов [8], цитозина и тиюцитозина [9], XCN элиминируется с включением атома углерода, находящегося в положении 2, и атома азота в положении 3. (рис. 2).

Для окси- и меркаптопиримидинов VI–XII характерен также процесс распада пиримидинового ядра, обусловленный выбросом соответственно $\dot{\text{NCO}}$ и $\dot{\text{NCS}}$ как из молекулярных ионов, так и из ионов a и a' . Подобный выброс наблюдается и при фрагментации цитозина и тиюцитозина [10].

Фрагменты, образовавшиеся после выброса $\dot{\text{NCO}}$, $\dot{\text{NCS}}$, далее «метастабильно» теряют молекулу HCN с перегруппировкой одного атома водорода, как это имеет место при фрагментации урацила [10].



Фрагментация пиримидинов XIII–XVI после декарбоксилирования (вероятно, термического происхождения) в основном аналогична фрагментации III–V (рис. 1,3). Однако карбоксильная группа резко снижает интенсивность пика молекулярного иона и приводит к возникновению очень интенсивного пика иона с массой 44 (вероятно, CO_2^+).

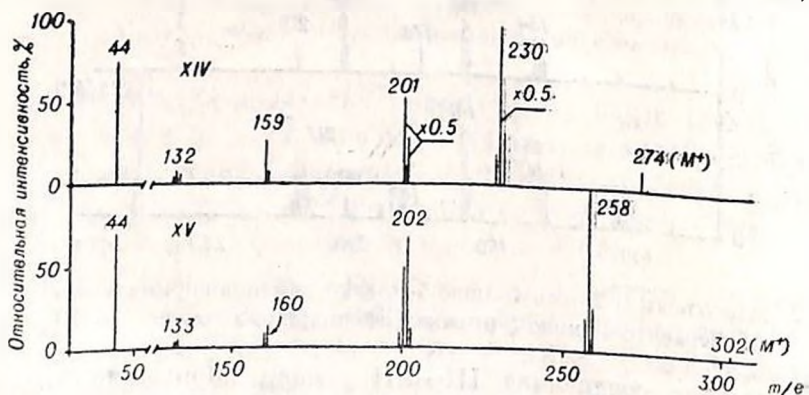


Рис. 3. Масс-спектры 2,4-дiamiно-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидин-6-карбоновых кислот XIV–XV.

Сопоставление всех изученных нами спектров показывает, что интенсивность распада пиримидинового ядра при электронном ударе зависит от природы функциональной группы в положении 2. По силе влияния на распад заместители располагаются в следующей последовательности:



4-ԱՄԻՆԱ-5-(Պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ
ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐ

Ռ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԺԱՆՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Լ. Ա. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ
և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Յույց է արված, որ 2-օքսի-, 2-մերկապտա- և 2,4-դիամինա-5-(պ-ալկ-օքսիֆենիլ)պիրիմիդինների մոլեկուլյար իոնների տրոհումը ընթանում է հիմնականում 2 ուղղությամբ՝ 1. նախ տրոհվում է ալկօքսի խումբը և ապա ճեղքվում են պիրիմիդինային օղակի N_1-C_2 և N_3-C_4 կապերը. 2. տրոհվում է պիրիմիդինային օղակը և հետո տեղի է ունենում ալկիլ և ալկենիլ խումբերի պոկում:

MASS SPECTRA OF 4-AMINO-5-(*p*-ALKOXYPHENYL)-
PYRIMIDINES

R. H. MIRZOYAN, R. G. MELIK-OHANJANIAN, M. H. KALDRIKIAN,
L. A. GRIGORIAN and H. A. HAROYAN

The mass spectra of 2-oxy-, 2-mercapto- and 2,4-diamino-5-(*p*-alkoxyphenyl)pyrimidines have been studied. The dissociation of the molecules proceeds predominantly in two directions: cleavage of the alkoxy centre with subsequent rupture of the N_1-C_2 - and N_3-C_4 bonds of the pyrimidine nucleus and cleavage of the latter with subsequent elimination of the alkyl and the alkene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975).
2. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 395 (1975).
3. М. А. Калдрикан, С. А. Хуршудян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 513 (1971).
4. Т. Nishiwaki, Tetrahed., 22, 3117 (1966).
5. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Клюев, П. Б. Терентьев, ЖОрХ, 7, 387 (1871).
6. Т. Nishiwaki, Tetrahed., 23, 1153 (1967).
7. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Клюев, Е. А. Кунина, А. А. Кропачева, ХГС, 1973, 1688.
8. E. Falck, Acta Chem. Scand., 24, 137 (1970).
9. J. de Lannoy, R. Naelelski-Hinkens, Bull. Soc. Chim. Belges., 81, 587 (1972).
10. J. M. Rice, G. O. Dudek, M. Barber, J. Am. Chem. Soc., 87, 4569 (1965).

УДК 547.253.3+547.288.2+547.333'31

АМИНИРОВАНИЕ И ИМИНИРОВАНИЕ *м*- и *п*-(β-ДИАЛКИЛ-АМИНОИЗОПРОПИЛ)-α-МЕТИЛСТИРОЛОВ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

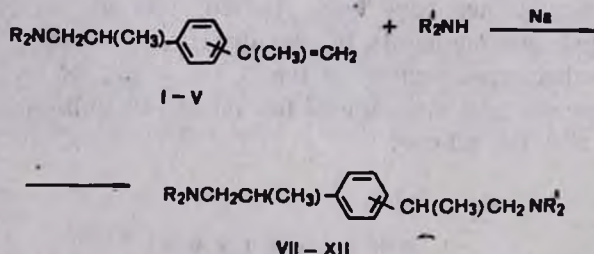
Поступило 11 II 1975

Изучено аминирование и иминирование *м*- и *п*-(β-диалкиламиноизопропил)-α-метил-стиролов в присутствии каталитических количеств натрия.

Разработан способ получения несимметричных α,ω-диаминов и аминокальдегидов. Табл. 2, библи. ссылок 2.

Недавно нами осуществлено аминирование *м*- и *п*-диизопропенил-бензолов (ДИБ) [1].

В настоящей работе с целью изучения возможности синтеза несимметричных α,ω-диаминов нами изучено взаимодействие *м*- и *п*-(β-диэтиламиноизопропил)-α-метилстиролов (I) и (II), *м*-(β-морфолилизопропил)-α-метилстирола (III), *м*- и *п*-(β-пиперидилизопропил)-α-метилстиролов (IV) и (V) со вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия.

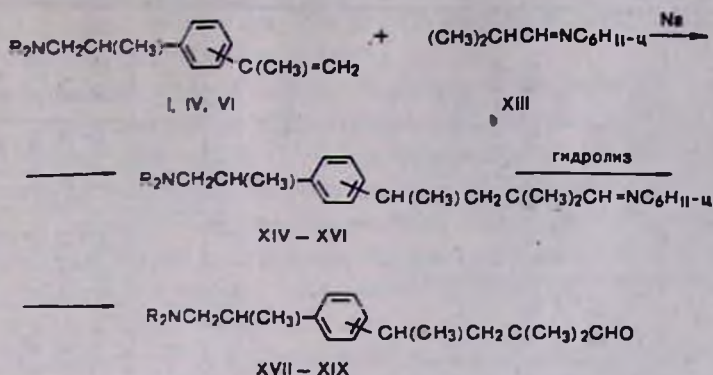


VII. *м*-, R₂=(C₂H₅)₂, R'₂=(CH₃)₂; VIII. *м*-, R₂=(C₂H₅)₂, R'₂=(CH₃)₂;

IX. *п*-, R₂=(C₂H₅)₂, R'₂=(CH₃)₂; X. *м*-, R₂=O(CH₂CH₃)₂, R'₂=(CH₃)₂;

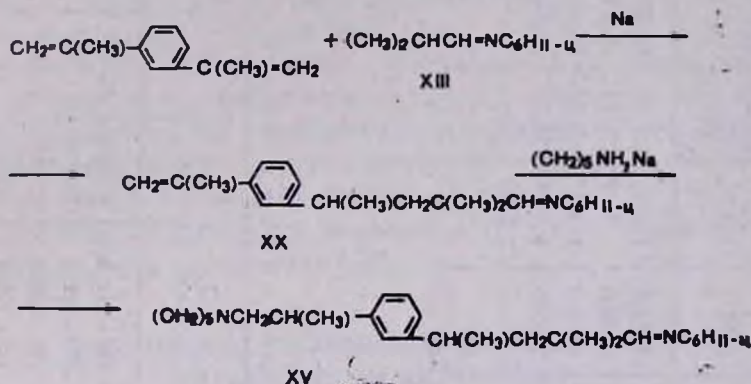
XI. *м*-, R₂=(CH₃)₂, R'₂=(CH₃)₂; XII. *п*-, R₂=(CH₃)₂, R'₂=(CH₃)₂.

Взаимодействием II, IV и *п*-(β-диметиламиноизопропил)-α-метилстирола (VI) с N-изобутилендициклогексиламином (XIII) получены аминокимины XIV—XVI, гидролиз которых приводит к соответствующим аминокальдегидам XVII—XIX (табл. 2) [2].



XIV, XVII, *m*-, $\text{R}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2$; XV, XVIII, *m*-, $\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_5$; XVI, XIX, *n*-, $\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_2$.

На примере XV нами доказана возможность получения аминиминон первоначальным частичным иминированием *m*-ДИБ с последующим аминированием продукта реакции.



Экспериментальная часть

Аминирование *m*- и *n*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстиролов вторичными аминами. При перемешивании смеси 0,1 моля *m*- или *n*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстирола, 0,1 моля вторичного амина, 0,5 г неозона Д и 0,1 г натрия температура самопроизвольно поднимается до 40–60°. Через 0,5 часа реакционная смесь декантируется с натрия и перегоняется. Диметиламин пропускается через реакционную смесь в течение 1,5 часа. Данные приведены в табл. 1. Индивидуальность полученных диаминов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7–2,0 л/час, длина колонки 1 м, температура 170–280°, твердая фаза ПДГЭС 10%, на хроматоне Н).

Иминирование *m*- и *n*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстиролов *N*-изобутилиденциклогексиламином. Смесь 0,1 моля *m*- или *n*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстирола, 0,1 моля XIII, 0,05 г неозона Д и 0,1 г натрия нагревается при 100°. Ход реакции контролируется с по-

Таблица 1

Диаминны VII—XII

Исходные		Диамин, выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Вычислено, %			Найдено, %			Т. пл. пикрата, °C
амино- олефин	вторичный амин					С	Н	N	С	Н	N	
I	$(CH_3)_2NH$	VII, 79,2	128—129/2	0,8926	1,4946	78,26	11,59	10,15	77,19	10,86	10,99	81—82
I	$(CH_3)_2NH$	VIII, 85,6	155—157/1	0,9306	1,5078	79,74	11,39	8,87	79,60	11,91	8,12	161—162
II	.	IX, 74,1	168—170/1	0,9260	1,5057	79,74	11,39	8,87	79,67	12,12	8,37	164
III	.	X, 87,4	188—189/1	0,9963	1,5208	76,35	10,33	8,48	76,51	10,87	9,04	131—132
IV*	.	XI, 77,0	180—182/2	—	1,5202	—	—	—	—	—	—	114—115
V*	.	XII, 71,9	55—56**	—	—	—	—	—	—	—	—	173

* Диаминны описаны в [1]. ** Т. пл. диамина.

Таблица 2

Аминоимины XIV—XVI

Изомер	R_1	R''	Продукты реакции, выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Вычислено, %			Найдено, %		
							С	Н	N	С	Н	N
м-	$(C_2H_5)_2$	$\eta-C_6H_{11}N$	XIV, 71,2	212—212,5/3	0,9309	1,5027	81,25	11,46	7,29	80,36	11,40	8,27
м-	$(CH_3)_3$	.	XV, 88,8	220—221/2	0,9649	1,5146	81,81	11,11	7,08	81,61	10,75	8,03
п-	$(CH_3)_2$	.	XVI, 84,1	226—229/8	0,9492	1,5081	80,90	11,23	7,87	79,72	12,08	7,42
м-	$(C_2H_5)_2$	O	XVII, 56,1	188—192/5	0,9522	1,5108	79,21	10,88	4,62	80,93	9,93	5,87
м-	$(CH_3)_3$	.	XVIII, 73,0	169—172/1	0,9864	1,5119	80,00	10,47	4,44	80,91	11,12	3,76
п-	$(CH_3)_2$	.	XIX, 67,9	170—173/3	0,9536	1,5043	78,54	10,54	5,09	77,93	10,58	5,83

мощью ГЖХ. Иминирование завершается за 14 час., реакция же с IV и VI заканчивается за 0,5 часа. После завершения реакции смесь декантируется с натрия и перегоняется (табл. 2).

Индивидуальность полученных аминоиминов доказана методом ГЖХ. В ИК спектрах полученных продуктов обнаружены полосы поглощения в области $1680\text{--}1673\text{ см}^{-1}$, характерные для $\text{C}=\text{N}$ -группы.

Гидролизом аминоиминов 10% водным раствором H_2SO_4 (70—85°, 1—3 час.) с последующим подщелочением получены соответствующие аминокальдегиды. Индивидуальность их доказана методом ГЖХ. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в областях $2700, 1728\text{ см}^{-1}$, характерные для CHO группы.

*N-2,2-Диметил-4-(*m*-изопропенилфенил)амилиденциклогексиламин (XX).* Смесь 31,6 г (0,2 моля) *m*-ДИБ, 30,6 г (0,2 моля) XIII, 0,1 г неозона Д и 0,2 г натрия нагревается при 110—120° 0,5 часа. После декантирования с натрия перегонкой получено 48,9 г (78,7%) XX с т. кип. 168—169°/1 мм, d_4^{20} 0,9512, n_D^{20} 1,5230. Найдено %: С 84,41; Н 11,24; N 4,31. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}$. Вычислено %: С 84,88; Н 10,62; N 4,50. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в областях 1673 ($\text{C}=\text{N}$ -группа) и 840, 1673 см^{-1} ($\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$ группа).

Аминирование XX пиперидином. Смесь 31,1 г (0,1 моля) XX, 8,5 г (0,1 моля) пиперидина, 0,05 г неозона Д и 0,1 г натрия нагревается до 40°, после чего начинается экзотермическая реакция и температура самопроизвольно поднимается до 65°. Перегонкой получено 28,67 г (72,4%) XV с т. кип. 230—232°/3 мм, n_D^{20} 1,5149.

Идентичность полученного вещества с XV, полученным иминированием IV, доказана при помощи ГЖХ.

Վ- և պ-(β-դիալկիլստիռինամինոպրոպիլ)-α-մեթիլստիրոլի և պ-(β-դիալկիլստիռինամինոպրոպիլ)-α-մեթիլստիրոլի ստացման եղանակը

Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ա. Տ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Վ- և պ-(β-դիալկիլստիռինամինոպրոպիլ)-α-մեթիլստիրոլի և պ-(β-դիալկիլստիռինամինոպրոպիլ)-α-մեթիլստիրոլի ստացման եղանակը և իմինացումը մետաղական նատրիումի կատալիտի քանակությունների ներկայությամբ: Մշակված է α, ω-դիամինների և ալդեհիդամինների ստացման եղանակը:

AMINATION AND IMINATION OF *m*- AND *p*-(β-DIALKYL-AMINOISOPROPYL)-α-METHYL STYRENES

L. V. HASRATIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, A. Ts. KAZARIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The amination and imination of *m*- and *p*-(β-dialkylaminoisopropyl)-α-methyl styrenes in the presence of catalytic amounts of sodium have been studied.

A method of synthesis of asymmetric α,ω -diamines and aldehyde amines has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
2. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. М. МОРЛЯН, А. Г. МУРАДЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР
Ереванский завод химреактивов

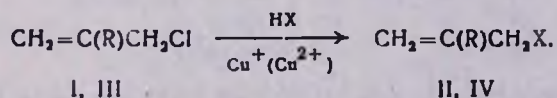
Поступило 12 III 1975

Хлориды меди являются хорошими катализаторами обмена галогена в аллильных галогенидах. На основе указанной реакции разработан метод синтеза аллильных бромидов и иодидов.

Табл. 1, библи. ссылок 16.

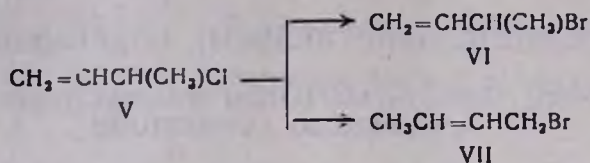
Значительная часть последних достижений в области каталитических превращений органических соединений на основе ионов металлов переменной валентности связана с купрокатализом [1—8]. Однако в литературе отсутствуют данные относительно способности однохлористой меди катализировать обмен галогена в аллильных галогенидах. Между тем, успешное решение каталитического ускорения реакции нуклеофильного обмена галогена в аллильных галогенидах, кроме теоретического интереса, дало бы возможность разработать простой препаративный метод получения дорогостоящих аллильных бромидов и иодидов на основе доступных хлоридов.

Как показали наши исследования, галогениды одно- и двухвалентной меди являются хорошими активаторами хлора в хлористом аллиле (I). Последний под действием бромистоводородной кислоты при 40—50° в присутствии указанных солей обменивает хлор на бром с образованием бромистого аллила (II, X=Br) с выходом 90%. В аналогичных условиях хлористый аллил с иодистоводородной кислотой дает иодистый аллил (II, X=I, 86%).

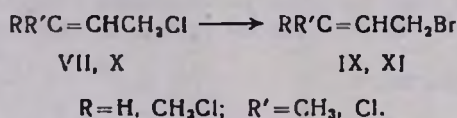

$$R=H, CH_3; \quad X=Br, I.$$

Добавление незначительного количества однохлористой или хлорной меди способствует также замещению хлора на бром в β -метилаллилхлориде (III), однако в этом случае выход значительно ниже (72%).

В случае α -метилаллилхлорида (V) с несимметрично построенной аллильной группой наряду с продуктом нормального замещения, образующимся с выходом 20%, получается аномальный продукт—1-бром-2-бутен (VII)—с 35% выходом.

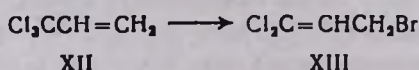


В противоположность α -метилаллилхлориду хлористые кротил (VIII, R=H) и γ,γ -диметилаллил (VIII, R=CH₃) дают только продукты нормального обмена. Следует отметить, что выход γ,γ -диметилаллилбромиды не превышает 20%, по-видимому, вследствие протекания побочных процессов (вероятно, дегалодимеризации).



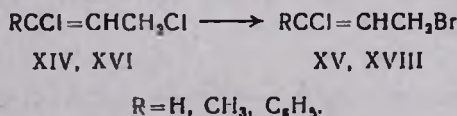
Далее оказалось, что 1,3,3-трихлор-2-пропен (X) также образует соответствующее бромпроизводное (XI) с 70% выходом.

Интересно, что 1,1,1-трихлор-2-пропен (XII) в условиях обмена полностью превращается в изомерный бромид—1,1-дихлор-3-бром-2-пропен (XIII). Было установлено, что замещению предшествует изомеризация 1,1,1-трихлор-2-пропена в 1,1,3-трихлор-2-пропен.

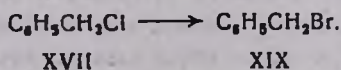


Для полного превращения 1,1,1-трихлорпропена в 1,1,3-трихлор-2-пропен при 70—80° в течение 1 часа достаточны следы хлорной меди и бромистоводородной кислоты.

1,3-Дихлор-2-бутен (XIV, R=CH₃) и γ -хлораллилхлорид (XIV, R=H) медленнее вступают в реакцию замещения, чем 1,1-дихлор-2-пропен.



В реакцию каталитического обмена галогена нами были вовлечены также циннамил- (XVI, R=C₆H₅) и бензилхлориды (XVII), превращающиеся в бромиды (XVIII и XIX) с умеренными выходами.



Исходя из факта, что добавки солей одно- и двухвалентной меди не оказывают каталитического действия при сольволизе хлора в насыщенной углеродной цепи, в то время как в случае галогенидов аллильного типа наблюдается сильное ускорение процесса, некоторые авторы [8] предполагают, что активация аллильного галогена происходит не посредством электрофильного взаимодействия с атомом хлора, а взаимодействием катализатора с кратной связью. В соответствии с этими соображениями находится наблюдаемое нами уменьшение реакционной способности в хлорзамещенных аллильных галогенидах и увеличение—в алкилзамещенных.

Экспериментальная часть

Галоидный обмен исследовался методами аналитического контроля. ГЖХ и ИКС. Хроматографические измерения проводились на приборе «Цвет-4», снабженном катарометром, разделение проводилось на аналитической колонке длиной 2 м, наполненной хроматоком с 20% ПЭГА. Температурный интервал разделения 100—150°, скорость газа-носителя (гелий) 30—50 л/мин. При расчете хроматограмм использовался метод внутренних стандартов.

Таблица

Условия получения и некоторые физико-химические константы аллильных бромпроизводных

Исходное вещество	Мольное отношение реагентов, $AX : HBr : Cu^{2+}$	Тем-ра реакции, °C	Продолжит., часы	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Литература
$CH_2=CHCH_2Cl$	1:2,5:0,003	40—50	1	90	71/680	1,3980	1,4654	[9]
$CH_2=CHCH_2Cl$	1:2,5:0,003	40—70	1	86	103/680	1,838		[10]
$CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$	1:2,5:0,003	40—50	1	72	97/680	1,348	1,469	[11]
$CH_2=CHCH(CH_3)Cl$	0,3:0,75:0,001	40—50	1	20	99/680	1,300	1,461	[12]
$CH_3CH=CHCH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	40	1	80	107/680	1,338	1,4820	[12]
$(CH_3)_2C=CHCH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	40	0,2	20	135/140	1,297	1,478	[13]
$CH_3C(Cl)=CHCH_2Cl$	0,2:0,8:0,003	70—80	4	50	56/78	1,5034	1,5110	
$CH_2=C(Cl)CH_2Cl$	0,2:0,8:0,003	70—80	4	70	68/150	1,633	1,5015	[16]
$CHCl=CHCH_2Cl$	0,125:0,5:0,003	70—80	4	65	125/680	1,665	1,522	[16]
$C(Cl)_2=CHCH_2Cl$	0,35:1,4:0,003	70—80	4	70	54/19	1,7012	1,5240	
$CH_2=CHCCl_2$	0,35:1,4:0,0,3	70	4	67	54/19	1,7012	1,5240	
$C_6H_5CH=CHCH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	70	2	65	108/6			[15]
$C_6H_5CH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	70	2	60	127/80	1,4385	1,581	[14]

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

Общая методика получения аллильных бромидов и иодидов. Смесь аллильного хлорида, бромистоводородной кислоты ($d=1,48$), хлорной

меди в мольном соотношении 1:2,5:0,003 при интенсивном перемешивании выдерживают при 40—80° 0,3—4 часа (в зависимости от характера исходного хлорида). По окончании реакцию массу разбавляют водой, органический слой отделяют и сушат над прокаленным поташом. Разделение фракций производят на аналитическом дистилляционном аппарате типа ОБ-503. Более конкретные условия проведения опытов и физические константы полученных соединений приведены в таблице.

ՊՂՆՁԻ ՔՐՈՐԻԴՆԵՐԸ ՀԱԼՈԳԵՆԻ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ ԱԼԼԻԼ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՒՄ: XXVI

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Հ. Գ. ՄՈՐԱԴԻԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Պղնձի քլորիդները հանդիսանում են ալլիլային հալոգենիդներում հալոգենի փոխանակման լավ կատալիզատորներ: Այդ ռեակցիայի հիման վրա մշակված է ալլիլային բրոմիդների և յոդիդների սինթեզի մեթոդը:

COPPER CHLORIDE AS CATALYST FOR FINKELSTEIN
REACTION IN ALLYL HALIDES. XXVI.

N. M. MORLIAN, H. G. MOURADIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown, that copper chloride exhibit great activity for the halogen exchange reaction in allyl halides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Изд. «Айпетрат», Ереван, 1963.
2. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
3. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, Усп. хим., 41, 2198 (1972).
4. R. G. R. Bacon, G. P. Seefar, J. Chem. Soc., 1970c, 1967; R. G. R. Bacon, D. J., Maltland, J. Chem. Soc., 1970c, 1973.
5. X. C. Рoudesведт, Органические реакции, сб. 11, ИЛ, М., 1965, стр. 1999.
6. Методы элементарорганической химии (хлоралифатические соединения), Изд. «Наука», 1973.
7. R. Teylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
8. L. F. Hatch, R. R. Estes, J. Am. Chem. Soc., 67, 1930 (1945); L. F. Hatch, G. B. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 68, 1197 (1946); Ф. М. Вайнштейн, Е. И. Томиленко, Е. А. Шилова, ДАН СССР, 170, 1077 (1966).
9. O. Kamm, C. S. Marvel, Organic Syntheses, Col. vol., 1, 25 (1941).
10. A. K. Norrils, S. V. Watt, J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 38, 1076 (1916).
11. H. Pines, D. R. Strehlan, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 72, 5521 (1950).
12. M. S. Kharasch, E. T. Margolis, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 1, 393 (1936).
13. L. Claisen, F. Fremers, F. Roth, J. pract. Chem., 105, 65 (1922).
14. M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 59, 1405 (1937).
15. B. Creden, Bull. Soc. chim., 3, 1098 (1936).
16. A. Kremer, Bull. Soc. chim. France, 1948, 166.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ХЕЛАТАХ НИКЕЛЯ

Л. А. АКОПЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и С. Г. МАЦОЯН

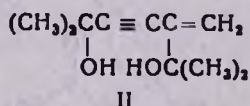
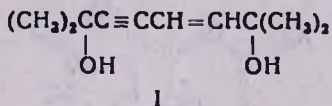
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1974

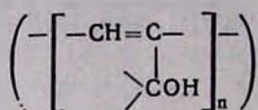
Показано, что в присутствии хелатов никеля в пиридине полимеризуются только α -ацетиленовые спирты, причем соотношение изомерных димеров I и II, образующихся наряду с полимером в случае диметилэтинилкарбинола постоянно и не зависит от хелатообразователя. Изучены электрофизические свойства синтезированных поливиниленов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Ранее было показано, что третичные ацетиленовые спирты в среде пиридина или диметилформамида под действием хелатов никеля димеризуются в соответствующие винилацетиленовые гликоли [1], при этом в случае диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) образуется смесь двух структурно-изомерных гликолей типа «голова к голове» (I) и «голова к хвосту» (II) [2]



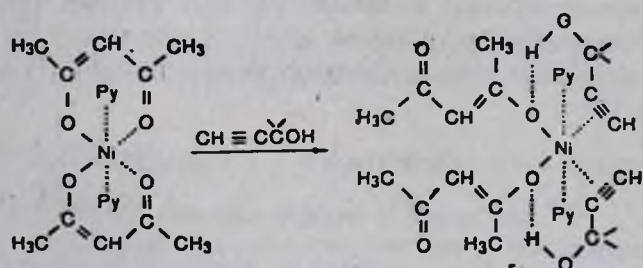
Настоящая статья посвящена изучению превращений ацетиленовых спиртов на различных хелатах никеля—пиридинатах бис-этилацетилацетата (а) и бис-ацетилацетоната (б), а также бис-салицилальдегида (в) и бис-N-фенилсалицилальдимината (г) никеля с целью нахождения оптимальных условий получения гликоля I. Оказалось, что эти хелаты проявляют неодинаковую активность в процессе димеризации ДМЭК, однако, как показали наши опыты, соотношение изомерных гликолей I и II остается постоянным, 3:1. Оно не меняется также по ходу реакции. Суммарный выход смеси гликолей не превышает 55%. Следует отметить, что наши попытки направить процесс в сторону образования одного димера или достичь более высоких выходов смеси димеров, варьируя условиями реакции, не увенчались успехом. Оказалось, что неизбежно образуются также продукты дальнейшего уплотнения, из которых путем осаждения водой выделяются полисопряженные полимерные соединения



в виде коричневых порошков, растворимых в органических растворителях и обладающих парамагнитными свойствами, однако эти полимеры характеризуются весьма низкими значениями электропроводности, относящимися их скорее к диэлектрикам. В ИК спектрах полученных полимеров наблюдается четкое поглощение в области $1615\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, характерное для сопряженной двойной связи.

Учитывая, что в принятых условиях образование циклических продуктов не наблюдается [1], промежуточные между димером и полимером фракции, по-видимому, являются линейными олигомерами.

Интересно отметить, что производные ДМЭК (метилловый эфир и ацетат) с блокированной гидроксильной группой в присутствии хелатов никеля не полимеризуются. Надо полагать, что в образовании активного ацетиленового комплекса, предшествующего росту цепи, важная роль принадлежит водородным связям между гидроксильной группой ацетиленового спирта и атомом кислорода хелатообразующего лиганда, повышающим сродство между мономером и катализатором и облегчающим координацию ацетиленовой связи.



В процессе полимеризации важную роль играет также взаимное расположение гидроксильной и ацетиленовой групп в мономере, обуславливающее число атомов в кольце циклического активного комплекса. Так, β -ацетиленовые спирты (диметил- и метилпропаргилкарбинолы), хотя и в состоянии образовать водородную связь с катализатором, однако не полимеризуются и не димеризуются: координация $\text{C}\equiv\text{CH}$ после образования водородной связи, по-видимому, термодинамически не выгодна при образовании циклов с большим числом атомов, чем в случае α -ацетиленовых спиртов.

Образование димера можно рассматривать как результат обрыва цепей с распадом активного комплекса на ранней стадии полимеризации, причем особыми опытами доказано, что готовые димеры I и II в принятых условиях гомогенного катализа не подвергаются дальнейшей полимеризации.

Следует отметить, что образование димера в процессе полимеризации характерно только третичным ацетиленовым спиртам. Так, превращения метилэтинилкарбинола (МЭК) и пропаргилового спирта (ПС) на хелатах никеля направляются в сторону полимеризации и при этом, в отличие от ДМЭК, образования димеров не наблюдается. По-видимому, наличие двух заместителей у α -углерода стерически затрудняет дальнейший рост и обрыв возможен уже на стадии димера. Тот факт, что суммарный выход продуктов полимеризации в случае ДМЭК больше, чем выход полимеров в случае МЭК и ПС, можно объяснить ингибирующим действием полимера с полисопряженной системой [3], которым не обладает димер.

Экспериментальная часть

Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм под давлением 400 кг/см² с помощью прибора МОМ-ЗМ. Толщина полимерных таблеток колебалась в пределах 0,5—0,7 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Varian», эталонным служил дифенилпикрилгидразил.

Полимеризация. Раствор 10 г ДМЭК (т. кип. 101,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4219) и 0,00021 моля соответствующего хелата никеля [4] в 20 мл пиридина кипятили 5 час. при температуре бани 130°. Под вакуумом удаляли растворитель и мономер, по остатку определяли общий выход превращения, после чего перегоняли смесь димеров, полимерную часть растворяли в диметилформамиде и выделяли осаждением подкисленной водой.

Соотношение димеров I и II определяли методом ГЖХ по продуктам их щелочного расщепления—соответствующим этинилвинилкарбинолам [2].

Таблица

Превращения ацетиленовых спиртов на хелатах никеля

Мономер	Хелат никеля	Выход, %			Соотношение димеров. I: II	[η] полимера ДМФ при 20°, $\frac{\text{мл}}{\text{г}}$	Электропроводность полимера при 20°, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Концентрация неспаренных электронов, $\frac{\text{спин}}{\text{г}}$	Ширина ЭПР сигнала, эрст	Элемент. состав, %			
		общий	димеров	полимера						С		Н	
										найденно	вычислено	найденно	вычислено
ДМЭК	а	90,0	53,5	16,1	72,5:27,5	0,050	$< 10^{-16}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	7,6	70,67	71,39	9,12	9,51
ДМЭК	б	86,2	53,0	15,2	73,2:26,8	0,051	$7,7 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{17}$	9,0	69,84	71,39	9,76	9,51
ДМЭК	в	29,0	22,0	4,0	72,0:28,0	0,050	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	8,3	69,98	71,39	9,63	9,51
ДМЭК	г	88,2	56,0	13,2	73,1:26,9	0,040	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	9,3	71,03	71,39	9,38	9,51
МЭК	а	25,3	—	22,0	—	0,065	$3,1 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{17}$	10,5	69,05	68,54	8,24	8,63
ПС	а	34,5	—	33,9	—	—	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{18}$	9,0	63,97	64,27	7,17	7,19

Аналогично проводили полимеризацию МЭК [5] и ПС (т. кип. $111^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4305). В случае ПС катализатор брали из расчета 0,5 мол. % от мономера.

В принятых условиях метиловый эфир [6] и ацетат ДМЭК [7], а также метил- [8] и диметилпропаргилкарбинолы [9] не полимеризуются и полностью возвращаются обратно.

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ ՆԻԿԵԼԻ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

1. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Հետազոտված է մի շարք α - և β -ացետիլենային ալկոհոլների և նրանց ածանցյալների պոլիմերացման հնարավորությունը նիկելի խելատների ներկայությամբ և ցույց է տրված, որ պոլիմերանում են միայն α -ացետիլենային ալկոհոլները: Նկատված է, որ դիմեթիլէթիլկարբինոլի դեպքում պոլիմերին զուգահեռ առաջացող իզոմերային դիմերների հարաբերությունը հաստատուն է և կախված չէ խելատառաջացնողից: Ուսումնասիրված են սինթեզված պոլիվինիլենների էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները:

CONVERSION OF ACETYLENIC ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF NICKEL CHELATES

L. A. HAKOPIAN, S. G. GRIGORIAN and S. G. MATSOYAN

The possibility of polymerization of some α - and β -acetylenic alcohols and their derivatives in the presence of nickel chelates in pyridin solution has been studied. It has been shown that only α -acetylenic alcohols are able to polymerize. The formation of dimers together with the polymer in the case of dimethylethylnlcarbinol, is independent of the chelate forming agent. The electrophysical properties of the polyvinylenes have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կухаджյան, Յ. Լ. Տարկիսյան, Դ. Տ. Ջլաբյան, ԶՕՐԽ, 8, 1119 (1972).
2. Լ. Ա. Ակոպյան, Տ. Գ. Գրիգորյան, Գ. Ա. Կухаджյան, Տ. Գ. Մաչոյան, ԶՕՐԽ, 9, 2004 (1973).
3. Լ. Ա. Ակոպյան, Տ. Գ. Գրիգորյան, Յ. Լ. Եսրտճյան, Տ. Գ. Մաչոյան, Կոմուն. սոց. միություն, 17, 1072 (1975).
4. A. Syamal, J. Indian Chem. Soc., 44, 806 (1967); F. M. Ebel, T. I. Rihan, M. Hassan, Indian J. Chem., 4, 451 (1966); G. N. Tyson, S. C. Adams, J. Am. Chem. Soc., 62, 1228 (1940); L. Sacconi, P. Paoletti, J. Am. Chem. Soc., 79, 4062 (1957).
5. G. F. Henilton, W. S. Murray, J. Am. Chem. Soc., 64, 1220 (1942).
6. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 21, 1462 (1951).
7. F. D. Bergman, D. F. Herman, J. Appl. Chem., 3, 42 (1953); C. A., 48, 4426 (1954).
8. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Г. И. Семенов, ЖОХ, 27, 1176 (1957).
9. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. M. S. Walls, J. Chem. Soc., 1949, 2696.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ТРИАЗИНА

1. 3-ХЛОР-4-АЛКОКСИФЕНИЛАЦЕТАМИДРАЗОНЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В 1,2,4-ТРИАЗИНЫ

П. Р. АКОПЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и А. А. АРОЯН

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

Поступило 16 VII 1973

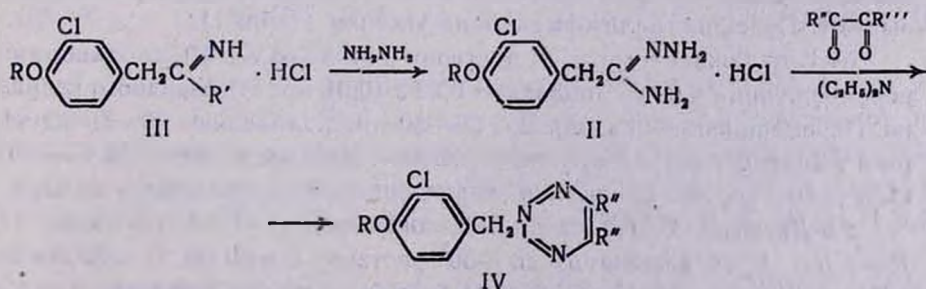
Осуществлен синтез гидрохлоридов 3-хлор-4-алкоксифенилацетамидразонов (II) и 5,6-диметил(дифенил)-3-(3-хлор-4-алкоксибензил)-1,2,4-триазинов (IV).

Табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Антибактериальная активность гидразидов кислот и гидразонов общеизвестна. Аналогичные свойства проявляют также родственные им соединения—амидразоны кислот. Так выяснено, что пиридин-4-карбоксамидразон имеет сравнимые с изоназидом туберкулостатические свойства [1], а смеси изоникотинамидразонов с некоторыми антибиотиками проявляют высокую активность против грам-положительных микроорганизмов [2,3]. По данным некоторых патентов, птеридиновые амидразоны или продукты их конденсации с альдегидами и кетонами имеют диуретические свойства [4,5].

Целью настоящей работы являются синтез и испытание биологических свойств амидразонов общей формулы II, аналоги которых обладают антибактериальной активностью [1—5].

Синтез осуществлен взаимодействием гидрохлоридов этиловых иминоэфиров 3-хлор-4-алкоксифенилуксусных кислот [6] или соответствующих амидинов с безводным гидразином в среде абс. метанола по схеме:

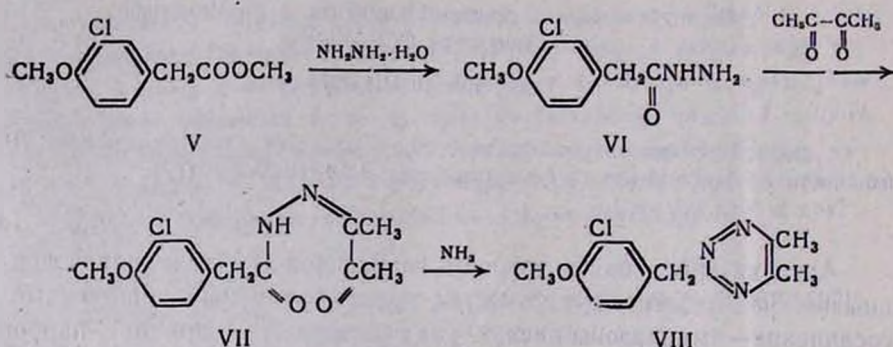


R = CH₃, ..., *изо*-C₄H₉, R' = NH₂, OC₂H₅, R'' = CH₃, C₆H₅.

В ИК спектрах амидразона II ($R=CH_3$) обнаружены характеристические поглощения в областях 3200—3400 ($NH-$, NH_2-), 1690 ($C=N-$), 1627 ($-NH_2$ деформационные), 1600 (бензольное кольцо), 1260 см^{-1} ($=C-O-C-$).

Амидразоны II были превращены в замещенные 1,2,4-триазины. Синтез 1,2,4-триазинов IV интересен и с точки зрения биологической активности [7]. Чистота всех полученных триазинов проверена методом ТСХ.

Строение триазинов установлено встречным синтезом на примере IV ($R=CH_3$). Взаимодействием гидразида 3-хлор-4-метоксифенилуксусной кислоты (VI) и диацетила в среде безводного этанола получен гидразон VII, который введен в циклизацию с избытком аммиака в автоклаве при $140-145^\circ$.



R_f полученного VIII совпадает с R_f IV ($R=R''=CH_3$). В масс-спектре того же триазина обнаружены интенсивные пики со значениями m/e 263 и 265.

Экспериментальная часть

Гидрохлориды 3-хлор-4-алкоксифенилацетамидразонов (II). а) К перемешиваемому и охлажденному до -20° раствору 0,32 г (0,01 моля) безводного гидразина [8] в 25 мл этанола в течение 10—15 мин. добавляют 0,01 моля III. Затем охлаждение прекращают и продолжают перемешивание еще 1 час. Выпадает светло-розоватый осадок амидразона. Для полноты осаждения добавляют 20—25 мл безводного эфира и отфильтровывают. Перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

б) К охлажденному до 0° раствору 0,01 моля V в 10 мл этанола при перемешивании и $0-5^\circ$ добавляют 0,32 г (0,01 моля) безводного гидразина. Перемешивание продолжают 20—30 мин., добавляют 20—30 мл эфира и выпавший осадок отфильтровывают. Выходы в пределах 70—80%. Остальные физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

5,6-Диметил-3-(3-хлор-4-алкоксибензил)-1,2,4-триазины (IV, $R'=CH_3$). К охлажденному до -50° раствору 5 ммоль II в 20 мл безводного метанола при перемешивании добавляют предварительно охлажденный до -75° раствор 0,43 г (5 ммоль) диацетила в 20 мл метанола

и 0,76 г (7,5 ммоль) триэтиламина. Смесь оставляют стоять 10—12 час. при комнатной температуре. Затем отгоняют метанол, добавляют 40—50 мл эфира и отфильтровывают гидрохлорид триэтиламина. Эфирный фильтрат отгоняют, оставшееся масло при нагревании растворяют в минимальном количестве *n*-гептана, из которого после охлаждения выпадают светло-желтые кристаллы триазинов IV. ТСХ проведена на окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (40:1). Обнаружение—парами йода (табл. 2).

Таблица 1

Гидрохлориды ацетамидразонов II

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
			Cl		N	
			най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	92,0	192—193	28,18	28,35	16,67	16,80
C ₂ H ₅	79,6	193—195	25,61	26,84	15,75	15,91
C ₃ H ₇	75,5	168—170	25,35	25,49	15,12	15,11
<i>н</i> зо-C ₃ H ₇	75,0	173—175	24,42	25,49	15,34	15,11
C ₄ H ₉	71,2	174—176	24,29	24,27	14,53	14,35
<i>н</i> зо-C ₄ H ₉	61,5	171—173	24,41	24,27	14,21	14,38

5,6-Дифенил-3-(3-хлор-4-алкоксибензил)-1,2,4-триазины (IV, R' = C₆H₅). Получены аналогично вышеописанному. Вместо диацетила взято 1,58 г (0,0075 моля) бензила в 40 мл этанола. ТСХ проведена на окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (1:1), обнаружение—парами йода (табл. 2).

Метилловый эфир 3-хлор-4-метоксифенилуксусной кислоты (V). Раствор 3,6 г (0,02 моля) 3-хлор-4-метоксифенилацетонитрила в 10 мл безводного метанола при охлаждении водой насыщают сухим хлористым водородом и кипятят 5 час. Выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, добавляют 10—15 мл воды и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира оставшееся масло перегоняют в вакууме. Выход 2,3 г (53,6%), т. пл. 35—37°. Найдено %: C 55,67; H 5,18. C₂₀H₁₁ClO₃. Вычислено %: C 55,95; H 5,16.

Гидразид 3-хлор-4-метоксифенилуксусной кислоты (VI). Смесь 2 г (0,009 моля) V, 0,68 г (0,0135 моля) гидрата гидразина нагревают при 115—120° 6 час. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,85 г (95,8%), т. пл. 132—134°. Найдено %: C 50,27; H 5,11; N 13,23. C₉H₁₁ClN₂O₂. Вычислено %: C 50,35; H 5,16; N 13,05.

Диацетил-моно-(3-хлор-4-метоксифенил)ацетилгидразон (VII). Смесь 1,1 г (0,005 моля) VI и 0,5 г (0,0055 моля) диацетила в 25 мл

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	найдено
CH ₃	CH ₃	61,5	84—85	0,51	59,55
C ₂ H ₅	CH ₃	72,4	70—72	0,54	60,31
C ₃ H ₇	CH ₃	54,6	*	0,55	61,58
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	73,1	*	0,56	61,62
C ₄ H ₉	CH ₃	64,7	*	0,57	63,01
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	78,9	56—58	0,58	62,77
CH ₃	C ₆ H ₅	87,6	113—115	0,38	71,14
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	50,0	100—101	0,47	72,02
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	77,2	85—87	0,49	71,91

Таблица 2

Замещенные триазины IV

А н а л и з, %							Т. пл. гидро- хлорида, °C	Cl, %	
вычис- лено	Н		Cl		N			найде- но	вычис- лено
	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
59,20	5,53	5,35	19,48	13,44	15,80	15,93	107—109	11,59	11,81
60,53	5,71	5,80	12,53	12,76	15,43	15,13	101—103	10,99	11,28
61,74	6,43	6,21	12,21	12,15	14,15	14,40	126—128	11,12	10,80
61,74	6,11	6,21	11,92	12,15	14,62	14,40	90—93	10,62	10,80
62,84	6,47	6,59	11,43	11,59	13,85	13,74	103—105	10,21	10,36
62,84	6,32	6,59	11,38	11,59	13,67	13,74	133—135	10,32	10,36
71,21	5,01	4,68	9,39	9,14	10,93	10,82	112—114	8,11	8,35
71,72	5,00	5,01	9,02	8,82	10,66	10,45	135—140	7,78	8,08
72,19	5,21	5,33	8,27	8,52	9,85	10,10	125—127	7,62	7,83
72,19	5,34	5,33	8,63	8,52	9,93	10,10	126—128	7,78	7,83
72,64	5,82	5,62	8,57	8,24	10,02	9,77	94—96	7,28	7,60
72,64	5,46	5,62	8,41	8,24	9,53	9,77	129—132	7,43	7,60

безводного метанола кипятят 3 часа, выпавший осадок фильтруют. Выход 1,15 г (82,1%), т. пл. 312—314° (из смеси этанол: диоксан, 1:1). Найдено %: С 53,12; Н 5,41; N 10,17. $C_{13}H_{15}ClN_2O_2$. Вычислено %: С 53,23; Н 5,35; N 9,91.

5,6-Диметил-3-(3-хлор-4-метоксибензил)-1,2,4-триазин (VIII). Раствор 0,3 г (1 ммоль) гидразона VII и 0,034 г (2 ммоль) аммиака в 10 мл этанола нагревают 7 час. при 140—145° в автоклаве. По охлаждении этанол отгоняют, смолообразный остаток кипятят с 30 мл *n*-гептана и сливают. После охлаждения из гептана выпадают желтые кристаллы. Выход 0,08 г (20,2%), т. пл. 84—84,5°. R, 0,51. ТСХ на окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (40:1). Найдено %: С 59,35; Н 5,23; N 15,82; Cl 13,28. $C_{13}H_{14}ClN_3O$. Вычислено %: С 59,20; Н 5,35; N 15,93; Cl 13,44.

1,2,4-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

1. 3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕԲՍԻՖԵՆԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴԱԶՈՆՆԵՐ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ 1,2,4-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ

Պ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Հակաբակտերիալ հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով իրականացված է 3-քլոր-4-ալկոքսիֆենիլացետամիդազոնների հիդրոքլորիդների (II) և 5,6-դիմեթիլ(դիֆենիլ)-3-(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլ)-1,2,4-տրիազինների սինթեզը, վերջինների կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակադ սինթեզով:

DERIVATIVES OF 1,2,4-TRIAZINE

1. THE 3-CHLORO-4-ALKOXYPHENYLACETAMIDRAZONES AND THEIR CONVERSION INTO 1,2,4-TRIAZINES

P. R. HAKOPIAN, T. R. HOVSEPIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying the antibacterial properties the hydrochlorides of 3-chloro-4-alkoxyphenylacetamidrazones and 5,6-dimethyl-(diphenyl)-3-(3-chloro-4-alkoxybenzyl)-1,2,4-triazines have been synthesized. The structures were proved by the contrary synthesis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Libermann, N. Rist, F. Grudbach, Bull. Soc. Chim. Biol., 38, 321 (1964).
2. P. Sensi, M. T. Timbal, A. M. Greco, Antibiot. Chemotherapy. 12, 488 (1962); [C. A., 58, 1304 (1963)].
3. A. M. Greco, R. Ballota, P. Sensi, Farmaco Ed. Sci., 16, 755 (1961).

4. Пат. США, 2.758.050 (1956); [С. А. 50, 17306 (1956)].
5. Пат. США, 3.038.928 (1962); [С. А., 57, 12329 (1962)]
6. А. А. Ароян, П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, Арм хим. ж., 24, 828 (1970).
7. J. P. Horwitz, Heterocyclic compounds, 7, New York, 1961, p. 720.
8. Препаративная органическая химия, Гос. научн-техн. изд. хим. лит., М., 1959, стр. 255.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ТРИАЗИНА

II. СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ 4-АЛКОКСИФЕНИЛ-АЦЕТАМИДРАЗОНОВ И ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, Р. Г. МИРЗОЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и
 А. А. АРОЯН

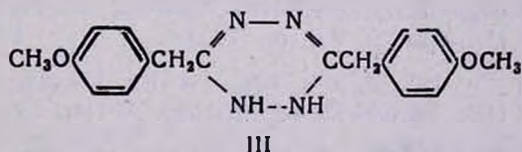
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 XII 1974

Синтезированы 4-алкоксифенилацетамидразоны и 1,2,4-триазины.
 Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

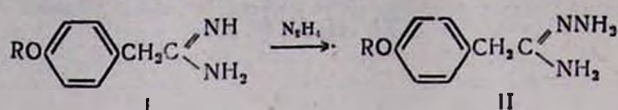
Как указывалось в предыдущем сообщении [1], среди замещенных амидразонов и 1,2,4-триазинов есть немало соединений, обладающих биологической активностью. Это явилось основанием для поиска новых эффективных препаратов среди них.

Целью настоящей работы являются синтез и исследование некоторых превращений 4-алкоксифенилацетамидразонов (II). Попытка получить II взаимодействием бутиловых иминоэфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот [2] с гидразином в условиях, приведенных в [3, 4], оказалась безуспешной. В результате реакции были получены производные дигидротетразина III.

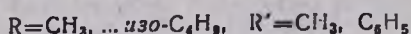
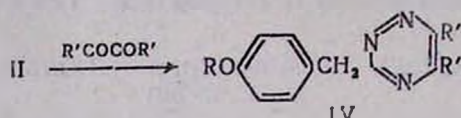


В масс-спектре III имеются достаточно интенсивный пик молекулярного иона (m/e 324) и пики осколочных ионов с m/e 309, 294, 147, 132, 133, 121, 91, подтверждающие его строение.

Желаемые амидразоны получены нами из амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот (I) [2]. Известно, что алифатические амидины легко вступают в реакцию с гидразином. Менее реакционноспособны в этом отношении ароматические амидины [5]. Выяснено, что амидины I так же легко реагируют с гидразином, как и алифатические амидины. Реакция заканчивается через 2—3 мин.



Полученные амидразоны идентифицированы масс-спектрометрически. Изучена реакция полученных амидразонов с α -дикарбонильными соединениями—диацетилон и бензилом, с целью проследить изменение биологических свойств при замене алкильного заместителя на арильный. Реакция осуществлена в метаноле в присутствии триэтиламина [6].



Чистота всех полученных триазинов проверена методом ТСХ. Подтверждением строения IV был встречный синтез 5,6-дифенил-3-(4-метоксibenзил)-1,2,4-триазина (IV, R=CH₃, R'=C₆H₅), осуществленный по описанной нами схеме [1] циклизацией соответствующего гидразона V в триазин IV с R=CH₃, R'=C₆H₅.

Исследованы масс-спектры (табл. 1) соединений IV с R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, R'=CH₃, C₆H₅. Во всех спектрах изученных триазинов пики молекулярных ионов имеют достаточно высокую интенсивность.

Таблица I

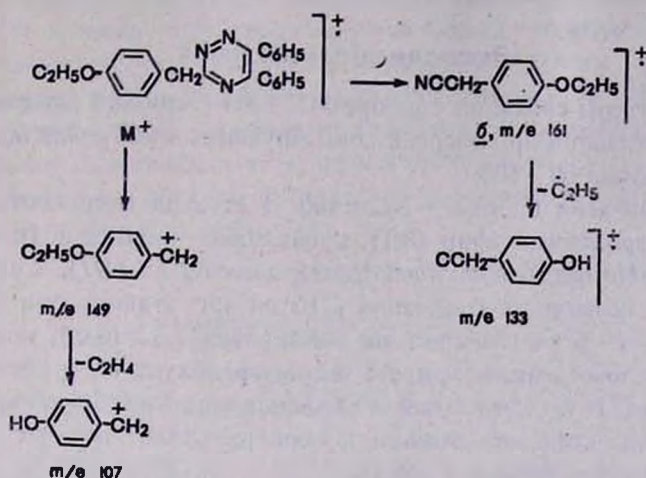
М а с с - с п е к т р ы V

Соединение	М а с с - с п е к т р ы
R=CH ₃ , R'=C ₆ H ₅	353 (20)*, 179 (15), 178 (100), 152 (10), 151 (9), 147 (5), 126 (6), 121 (14), 91 (19), 77 (21)
R=C ₂ H ₅ , R'=C ₆ H ₅	367 (25), 179 (9), 178 (100), 161 (3), 152 (5), 151 (3), 149 (3), 133 (11), 125 (3), 107 (6), 77 (10).
R=C ₂ H ₅ , R'=CH ₃	243 (73), 162 (10), 161 (100), 134 (10), 133 (93), 132 (35), 107 (28), 106 (12), 104 (19), 78 (25), 77 (30), 54 (14), 53 (17), 39 (14).
R=C ₃ H ₇ , R'=CH ₃	257 (78), 176 (20), 175 (60), 134 (26), 133 (100), 132 (23), 107 (43), 106 (19), 104 (14), 78 (28), 77 (27), 54 (27), 53 (23), 39 (22).

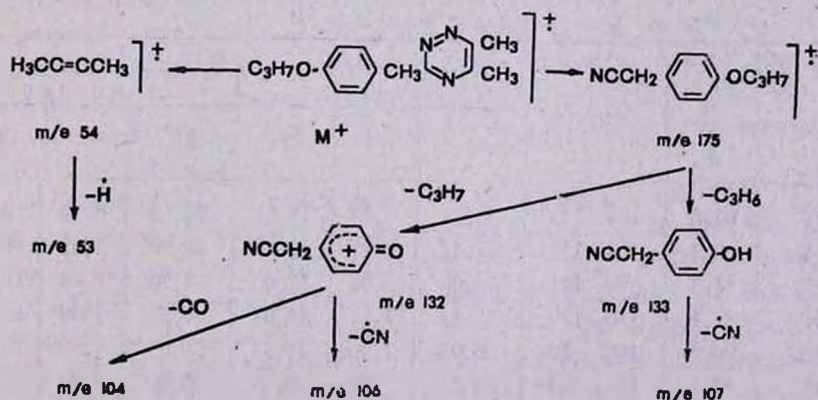
* Цифры перед скобками обозначают массы ионов, а в скобках—относительные интенсивности в % от максимального пика.

Максимальный пик в спектрах IV (R'=C₆H₅) отвечает пику иона с массой 178 (ион *a*), имеющего структуру дифенилацетилен. Ион *a* образуется непосредственно из молекулярного иона в отличие от дифенилтриазинов, изученных в [7], где он возникает из иона (M—N₂)⁺. Последний отсутствует в спектрах IV. Следует отметить, что и в случае дифенилтриазинов, рассмотренных в [8], ион с *m/e* 178 образуется

из молекулярного иона. Пики ионов с m/e 152, 151 и 126 возникают при дальнейшем распаде иона с m/e 178 [7], а пики ионов с m/e 161 (ион б), 135, 133, 107 обусловлены наличием алкоксибензильной группы в кольце триазины. Образование последних фрагментов можно представить схемой.



Характер распада диметилтриазинов IV ($R'=\text{CH}_3$) существенно отличается от дифенилтриазинов. Это выражается в изменении относительной интенсивности пиков фрагментов дизамещенного ацетилена (ион а) и алкоксибензилцианида (ион б). В спектре триазина IV ($R'=\text{CH}_3$, $R=\text{C}_2\text{H}_5$) пик иона типа б (m/e 161) имеет максимальную интенсивность, а интенсивность пика иона а (m/e 54) составляет около 20%. Наиболее интенсивные пики в спектрах IV отвечают фрагментам, образующимся при дальнейшем распаде иона типа б. В спектрах IV ($R=\text{C}_3\text{H}_7$) максимальную интенсивность имеет пик иона с m/e 133, образующийся из иона с m/e 175 (ион б). При распаде иона типа а (m/e 54) в спектрах IV ($R'=\text{CH}_3$) возникают пики ионов с m/e 53 и 39. Общая картина фрагментации на примере IV ($R'=\text{CH}_3$, $R=\text{C}_3\text{H}_7$) может быть представлена схемой.



Испытание противотуберкулезных свойств синтезированных амидразонов показало, что с изменением алкоксигруппы от метоксильной до бутоксильной наблюдается небольшое увеличение активности у бутокси-производного. Замена фенильных групп в триазиновом кольце на метильные приводит к незначительному повышению активности.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эв и температуре напуска 80—100°.

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе эфир—петролейный эфир (3:1), проявление—парами йода.

3,6-ди-(4-Метоксибензил)дигидротетразин-1,2,4,5 (III). К раствору 1 г (0,031 моля) безводного гидразина в 10 мл абс. этанола при перемешивании и—20—(—5°) в течение 1 часа добавляют 7,5 г (0,031 моля) гидрохлорида бутилового иминопэфира 4-метоксифенилуксусной кислоты. Температуру доводят до комнатной и отгоняют часть растворителя. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или диоксана. Получено 3 г (55,5%) III, т. пл. 180—182°, R_f 0,43. Найдено %: N 15,31; Cl 9,89. $C_{18}H_{21}ClN_4O_2$. Вычислено %: N 15,52; Cl 9,83. Обработкой гидрохлорида дигидротетразина III эквимольным количеством этилата натрия в этаноле выделено свободное основание с т. пл. 118—120°, R_f 0,45. Найдено %: C 67,35; H 6,21; N 16,59. $C_{18}H_{20}N_4O_2$. Вычислено %: C 66,67; H 6,22; N 17,28.

Гидрохлориды 4-алкоксифенилацетамидразонов (II). К охлажденному до 0—5° раствору 0,02 моля гидрохлорида 4-алкоксифенилацетамидина в 40 мл абс. метанола при перемешивании приливают 0,64 г (0,02 моля) безводного гидразина и продолжают перемешивание в течение 5 мин. Затем прекращают охлаждение и отгоняют растворитель, не превышая при этом температуры 35°. Маслянистый остаток кристаллизуют растиранием петролейным эфиром и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

Таблица 2

Амидразоны II

R	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %					
			найденно			вычислено		
			C	H	N	C	H	N
CH ₃	66,6	134—135	50,32	6,60	19,21	50,12	6,54	19,48
C ₂ H ₅	90,4	153—155	52,42	6,81	18,44	52,28	7,02	18,23
C ₃ H ₇	87,3	99—101	53,90	7,63	17,60	54,20	7,44	17,23
изо-C ₃ H ₇	81,4	170—172	53,82	7,81	17,64	54,20	7,44	16,23
C ₄ H ₉	96,2	108—110	56,00	7,90	15,98	55,90	7,82	16,30
изо-C ₄ H ₉	85,1	182—184	55,71	7,96	16,32	55,90	7,82	16,30

5,6-Диметил(дифенил) - 3 - (4 - алкоксибензил) - 1,2,4 - триазины (IV, R' = CH₃, C₆H₅). К раствору 0,04 моля II в 30 мл абс. метанола при —50° добавляют предварительно охлажденный до —70° раствор 0,04 моля ди-ацетила или бензила в 10 мл метанола. Затем приливают 4 г (0,04 моля) триэтиламина и смесь оставляют при комнатной температуре на 10—12 час. Растворитель отгоняют, к маслянистому остатку прибавляют 50 мл безводного эфира, отделяют выделившийся осадок, фильтрат отгоняют. Если после отгонки образуются кристаллы, то их сразу перекристаллизовывают из *n*-гептана, если же остается масло, то его при нагревании растворяют в *n*-гептане, из которого после охлаждения выпадают светло-желтые кристаллы (табл. 3).

Таблица 3

Замещенные 1,2,4-триазины IV

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %								R _f
				н а й д е н о				в ы ч и с л е н о				
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
CH ₃	CH ₃	83,3	69—71	58,40	6,39	18,12	—	68,10	6,57	18,32	—	0,41
C ₂ H ₅	CH ₃	40,4	46—47	68,82	7,39	17,35	—	69,14	7,04	17,27	—	0,32
C ₃ H ₇	CH ₃	46,6	56—57	69,79	7,92	15,96	—	70,01	7,44	16,33	—	0,26
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ *	CH ₃	41,8	97—99	61,10	6,90	14,68	11,86	61,39	6,87	14,31	12,08	—
C ₄ H ₉ *	CH ₃	46,3	88—90	62,23	7,09	14,00	11,39	62,44	7,27	13,66	11,52	—
CH ₃	C ₆ H ₅	59,5	95—96	78,43	5,68	12,05	—	78,18	5,42	11,89	—	0,52
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	59,9	100—102	78,40	5,79	11,43	—	78,45	5,76	11,43	—	0,50
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	54,8	70—72	78,48	5,80	11,30	—	78,70	6,08	11,01	—	0,56
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	41,9	89—91	78,51	6,30	10,60	—	78,70	6,08	11,01	—	0,61
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	66,0	71—73	78,55	6,57	10,23	—	78,98	6,37	10,63	—	0,58

* Гидрохлорид.

Дибензоил-моно(метоксифенил)ацетилгидразон (V). Смесь 0,97 г (5,4 ммоль) гидразида 4-метоксифенилуксусной кислоты, 1,13 г (5,4 ммоль) бензила и 20 мл абс. метанола кипятят 3 часа, выпавший осадок фильтруют. Получено 0,8 г (38,2%) V, т. пл. 200—201° (из метанола). Найдено %: C 74,01; H 5,28; N 7,43. C₂₃H₂₀N₂O₃. Вычислено %: C 74,20; H 5,41; N 7,52.

5,6-Дифенил-3-(4-метоксибензил)-1,2,4-триазин. Раствор 1 г (2,7 ммоль) гидразона V и 0,09 г (5,4 ммоль) аммиака в 25 мл абс. этанола нагревают 7 час. при 140—145° в автоклаве. Отгоняют этанол, остаток кипятят с 30 мл *n*-гептана. После охлаждения из раствора выпадают желтые кристаллы. Получено 0,28 г (28,6%) IV (R' = CH₃, R = C₆H₅) с т. пл. 94—96°, R_f 0,52. Найдено %: C 78,41; H 5,39; N 12,32. Вычислено %: C 78,41; H 5,43; N 12,09.

1,2,4-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

II. 4-ԱԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴԱԶՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՎԱԾ 1,2,4-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԱԳՐԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ռ. Հ.՝ ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼՐՈՈՒԴԱՂՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Նկարագրված է 4-ալկօքսիֆենիլացետամիդրազոնների սինթեզը՝ հիդրազինի ռեակցիայով 4-ալկօքսիֆենիլացախաթթուների ամիդինների հետ: Ցույց է տրված, որ նման փոխազդեցությունը հիդրազինի և 4-մեթօքսիֆենիլացախաթթվի բուտիրային իմինաէսթերի միջև բերում է տետրազինների: Հետազոտված է ստացված ամիդրազոնների փոխարկումը 1,2,4-տրիզինների, բերված են սինթեզված միացությունների մասս-սպեկտրաչափական հետազոտության արդյունքները:

1,2,4 TRIAZINE DERIVATIVES

II. THE SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATIONS OF 4-ALKOXYPHENYLACETAMIDRAZONES AND SUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZINES

T. R. HOVSEPIAN, R. H. MIRZOYAN, L. L. GULBUDAGHIAN
and H. A. HAROYAN

The synthesis of 4-alkoxyphenylacetamidrazones by the reaction of hydrazine with the 4-alkoxyphenylacetamidines is described. It has been shown, that the analogous interaction within the hydrazine and butiric iminoester of 4-metoxyphenylacetic acid leads to the substituted tetrazine. The conversion of amidrazones to 1,2,4-triazines is described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. м., 28, 841 (1975).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
3. A. Pinner, Lieb. Ann., 298, 1 (1897).
4. W. Oberhammer, Monatzt. Chem., 63, 285 (1933).
5. H. Neunhoeffer, F. Welschedel, Lieb. Ann., 749, 16 (1971).
6. H. Neunhoeffer, H. Hennig, Chem. Ber., 101, 3952 (1968).
7. T. Sasaki, U. Minamoto, M. Nishikawa, T. Shima, Tetrah., 25, 1021 (1969).
8. M. H. Palmer, P. N. Preston, M. F. G. Stevens, Org. Mass. spectrom., 5, 1085 (1971).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XLIV. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 2-ФЕНИЛ-4-ОКСИ-5-(*n*-АЛКОКСИ-БЕНЗИЛ)-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН, М. С. КРАМЕР и А. Г. СААКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
 АН Армянской ССР

Поступило 3 XII 1974

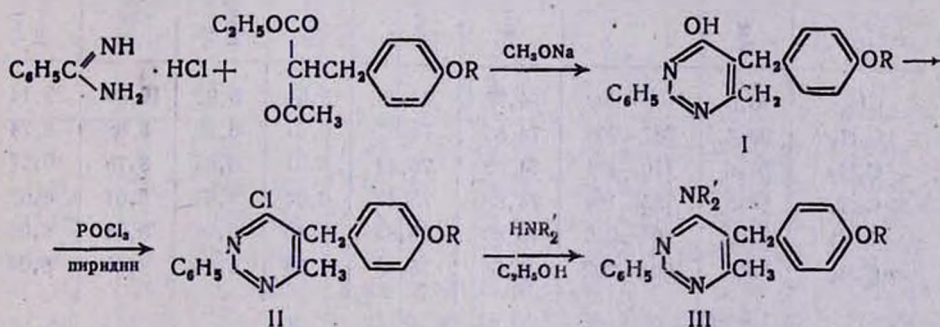
Взаимодействием *n*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров с гидрохлоридом бензамидина в присутствии метилата натрия синтезированы 2-фенил-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины, которые переведены в соответствующие 4-хлор- и 4-аминопиримидины.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих работах описан синтез диэтиленимидов 2,6-диметил-5-(*n*-алкоксибензил)пириимидил-4-амидофосфорных кислот, из которых наиболее эффективными оказались соединения с *изо*-C₃H₇ и C₄H₉ радикалами, угнетающие рост саркомы 45 и карциномы Уокера на 97—98% [1,2].

В продолжение исследований в этом направлении в настоящей работе осуществлен синтез 4-аминопиримидинов III, являющихся исходными для диэтиленимидопроизводных, отличающихся от ранее полученных наличием во втором положении фенильной группы.

III получены нами по схеме



R=CH₃, ..., *изо*-C₄H₉, NR'₂=NH₂, N(C₂H₅)₂, 1-пиперидил

n-Алкоксибензилацетоуксусные эфиры получены взаимодействием ацетоуксусного эфира с *n*-алкоксибензилхлоридами [3], гидрохлорид бензамидина—из бензонитрила по известной методике [4].

Реакция получения II первоначально осуществлялась нагреванием компонентов при температуре кипения хлорокиси фосфора. Однако выходы хлорпиримидинов II при этом не превышали 30—35%. Понижение температуры реакционной смеси до 70—80°, а также применение пиридина позволили повысить выход II до 70—85%.

При получении III варьированием условий реакции показано, что замещение аммиаком протекает труднее и в более жестких условиях (нагревание в автоклаве при 200° 14—15 час.), чем вторичными аминами (5—6 час. при 150—160°).

Экспериментальная часть

Чистота синтезированных пиримидинов II и III проверена хроматографированием на силуфол в системе эфир-петролейный эфир, 1:2 и 2:1, соответственно (табл. 2 и 4).

2-Фенил-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины (I). К охлажденному раствору метилата натрия, приготовленному из 4,6 г (0,02 *г-ат*) натрия и 100 мл метанола, прибавляют последовательно 9,45 г (0,1 моля) гидрохлорида бензамидина и 0,1 моля *n*-алкоксибензил-ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают при перемешивании на водяной бане 2—3 часа. После отгонки растворителя остаток растворяют в 50 мл воды и водный раствор при охлаждении подкисляют ледяной уксусной кислотой до pH 6—7. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, хорошо промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этилового спирта (табл. 1).

Таблица 1
2-Фенил-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины I

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			С		Н		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	93,5	199—200	74,77	74,48	5,54	5,92	10,00	9,14
C ₂ H ₅	93,4	207—208	74,56	74,97	6,51	6,29	8,88	8,74
C ₃ H ₇	87,6	170—171	74,92	75,42	7,01	6,63	8,78	8,37
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	88,5	185—186	74,88	75,42	6,94	6,63	8,61	8,37
C ₄ H ₉	83,2	204—205	75,89	75,83	7,40	6,94	8,04	8,04
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	80,3	201—202	75,66	75,83	7,54	6,94	8,10	8,04

2-Фенил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины (II). К 30 г (0,02 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора прибавляют 1,58 г (0,02 моля) пиридина и 0,02 моля I. Смесь нагревают на водяной бане 10—12 час. После отгонки избытка хлорокиси фосфора остаток выливают на мелко измельченный лед и экстрагируют эфиром. Соеди-

нейные эфирные экстракты осторожно нейтрализуют 30% раствором едкого натра, промывают несколько раз водой и сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2
2-Фенил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиридины II

R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	%, Cl	
				найде- но	вычис- лено
CH ₃	88,4	152—153	0,59	10,80	10,91
C ₂ H ₅	87,8	94—95	0,77	10,94	10,46
C ₃ H ₇	71,6	99—100	0,67	10,13	10,04
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	67,7	115—116	0,79	9,90	10,04
C ₄ H ₉	86,5	60—61	0,86	9,31	9,66
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	83,7	70—71	0,71	9,44	9,66

2-Фенил-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиридины (III). К 0,01 моля 2-фенил-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиридина прибавляют 30 мл этанольного раствора аммиака (0,85 г, 0,04 моля). Смесь нагревают в автоклаве 14—15 час. при 200°. По окончании реакции этанол отгоняют, к остатку добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают 5% раствором едкого натра, водой и высушивают над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток кристаллизуется (табл. 3). Перекристаллизация из этанола.

Таблица 3
2-Фенил-4-замещенные amino-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиридины III

R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	А н а л и з, %						Т. пл. гидро-хлоридов, °C
				C		H		N		
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH ₃	91,6	147—148	0,63	74,44	74,72	6,59	6,27	13,38	13,76	82—83
C ₂ H ₅	76,2	160—162	0,61	74,70	75,20	6,25	6,62	13,34	13,15	70—71
C ₃ H ₇	66,4	155—156	0,83	76,03	75,64	7,15	6,95	12,94	12,60	68—69
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	68,5	158—159	0,82	75,17	75,64	7,20	6,95	12,86	12,60	121—122
C ₄ H ₉	77,2	126—127	0,81	75,89	76,05	7,50	7,25	12,61	12,09	143—144
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	77,3	153—154	0,73	76,53	76,05	7,65	7,25	12,44	12,09	79—80

* Система эфир—метанол (1:1).

2-Фенил-4-замещенные amino-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиридины (III). Смесь 0,01 моля 2-фенил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-ме-

Таблица 4

2-Фенил-4-амино-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины III

R	NR ₂ '	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	R _f	А н а л и з. %						Т. пл. гидро-хлорида °C
						C		H		N		
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	78,8	240—245	—	0,65	77,24	77,18	7,18	7,53	11,86	11,62	89—90
C ₂ H ₅	"	75,4	—	89—90	0,71	78,00	77,48	7,92	7,78	10,94	11,19	101—102
C ₃ H ₇	"	60,8	260—263	—	0,69	78,18	77,77	8,24	8,02	11,13	10,78	—
изо-C ₃ H ₇	"	45,4	255—257	—	0,74	78,11	77,77	8,40	8,02	11,06	10,78	159—160
C ₄ H ₉	"	75,2	275—276	—	0,78	77,89	78,03	8,63	8,24	10,00	10,41	—
изо-C ₄ H ₉	"	85,3	—	84—85	0,59	78,38	78,03	8,38	8,24	10,14	10,41	151—152
CH ₃	1-пиперидил	68,6	—	111—112	0,67	74,77	74,48	6,94	7,28	11,31	10,26	131—132
C ₂ H ₅	"	61,7	—	116—117	0,78	74,56	74,97	7,70	7,54	11,12	10,84	102—103
C ₃ H ₇	"	77,2	258—260	—	0,71	74,99	75,42	8,11	8,10	10,18	10,46	103—104
изо-C ₃ H ₇	"	78,8	254—256	—	0,73	75,69	75,42	7,97	8,10	10,22	10,46	126—127
C ₄ H ₉	"	91,1	270—272	—	0,72	76,14	75,83	8,09	8,00	9,85	10,11	113—114
изо-C ₄ H ₉	"	55,6	265—267	—	0,68	75,45	75,83	8,01	8,00	10,06	10,11	114—115

тилпиримидина и 0,03 моля вторичного амина в 30 мл этанола нагревают в автоклаве при 150—160° 5—6 час. После удаления растворителя к остатку прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор высушивают над сульфатом натрия. Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XLIV. 2-Ֆենիլ-4-օքսի-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինի սինթեզ եւ մի քանի ռեակցիաներ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ և Ա. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Սինթեզված են 2-ֆենիլ-4-օքսի-6-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդիններ՝ պ-ալկօքսիբենզիլացետաքսախաթթվի էսթերներից և բենզամիդինի հիդրոքլորիդից նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ: Նրանք ֆոսֆորի օքսիդիդիդով փոխարկվել են 4-քլորպիրիմիդինների: Ուսումնասիրված է վերջիններիս ռեակցիան ամինների հետ:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XLIV. SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF 2-PHENYL-4-OXY-5-(*p*-ALKOXYBENZYL)-6-METHYLPYRIMIDINES

H. A. HAROYAN, M. S. KRAMER and A. G. SAHAKIAN

Synthesis of 2-phenyl-4-oxy-5-(*p*-alkoxybenzyl)-6-methylpyrimidines by the interaction of *p*-alkoxybenzyl acetoacetic ester with benzamidine hydrochloride in the presence of sodium methylate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Крамер, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 269 (1970).
2. Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Биол. ж. Армении, 26, 27 (1959).
3. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 145 (1959).
4. А. В. Докс, Синтезы органических препаратов, Сб. 1, ИЛ, М., 1943, стр. 66.

УДК 542.91+547.466+547.964.4

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

V. СИНТЕЗ ПОЛИ- И СОПОЛИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН

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

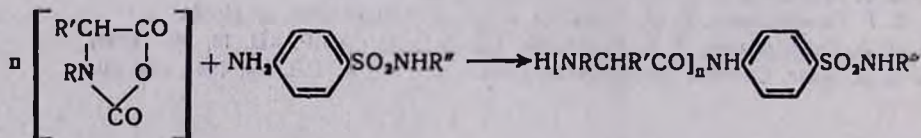
Поступило 30 XI 1972

Синтезирован ряд поли- и сополипептидов, содержащих на карбоксильном конце остатки стрептоцида, сульфадимезина, этазола или уросульфана.

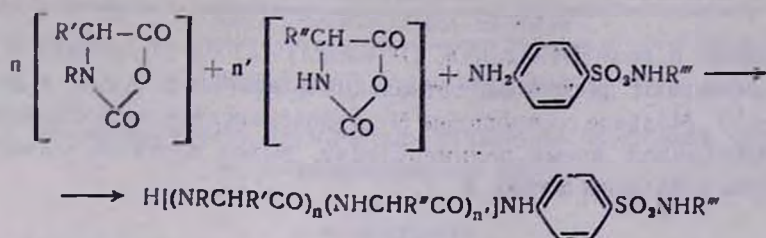
Табл. 2, библи. ссылок 2.

В продолжение ранее начатых работ по модификации лекарственных веществ присоединением их к полипептидам [1,2] в настоящем сообщении приводится синтез ряда полипептидов и нерегулярных сополипептидов, связанных карбоксильным концом молекулы амидной связью с остатком некоторых сульфаниламидов. Производные указанного типа получены по ранее описанной методике [1,2] полимеризацией N-карбоксиангидридов α -аминокислот или их смеси в присутствии сульфаниламидных препаратов со свободной аминогруппой у N⁴-стрептоцида, сульфадимезина, этазола и уросульфана.

Для получения полипептидных производных вышеуказанных веществ применяли N-карбоксиангидриды DL-аланина и саркозина. Соотношение мольных количеств N-карбоксиангидрида и сульфаниламида 10:1 (табл. 1).



С целью получения водорастворимых сополипептидов в качестве одной из аминокислот при сополимеризации брали либо DL-аланин (DL-аланин: глицин, 2:1; DL-аланин: DL-валин, 2:1), либо саркозин (саркозин: глицин, 1:1) (табл. 2)



Соотношение мольных количеств N-карбоксиянгидридов и стрептоцида, этазола или уросульфана в большинстве случаев равнялось 10:1, считая на сумму двух взятых N-карбоксиянгидридов. Все полученные полимеры водорастворимы [несколько хуже растворяется в воде поли(DL-аланил, DL-валил)этазол]. Полипептидный характер полученных веществ и наличие в них остатков сульфаниламидов подтверждается данными ИК ($\nu_{\text{C}-\text{C}, \text{C}=\text{N}}$ 1460—1480, 1610—1620; ν_{CO} 1630—1690, 1520—1550; ν_{NH} 3240—3290 cm^{-1}) и УФ спектров ($\lambda_{\text{макс}}$ в области 253—277 nm , вода). Средний молекулярный вес полимеров рассчитан по процентному содержанию найденной в них серы. Реакция биурета для всех полипептидов, кроме производных полисаркозина, положительна. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ синтезированных веществ полиэлектролитного характера находятся в пределах от 0,25 до 0,62 (вода, 20°). Мольное соотношение аминокислот в сополипептидах в основном совпадает с исходным соотношением взятых в реакцию N-карбоксиянгидридов.

Экспериментальная часть

Полимеризация N-карбоксиянгидридов α -аминокислот в присутствии стрептоцида, сульфадимезина, этазола или уросульфана. К раствору N-карбоксиянгидрида DL-аланина или саркозина в сухом диоксане прибавляют раствор стрептоцида, сульфадимезина, этазола или уросульфана в сухом диоксане (конечная концентрация раствора 2—3,5%, считая на взятый N-карбоксиянгидрид, мольное соотношение N-карбоксиянгидрид: сульфаниламид, 10:1). Закрывают колбу хлоркальциевой трубкой и оставляют при комнатной температуре на несколько дней. Выпавший осадок фильтруют, промывают диоксаном, петролейным эфиром и сушат в вакууме при 40—50°. Время полимеризации, выход и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Сополимеризация двух N-карбоксиянгидридов α -аминокислот в присутствии стрептоцида, этазола или уросульфана. Смешивают взятые в определенном соотношении растворы N-карбоксиянгидридов DL-аланина и глицина (или DL-валина) или же саркозина и глицина с раствором стрептоцида, этазола или уросульфана в сухом диоксане (конечная концентрация раствора 3—6%, считая на сумму двух взятых N-карбоксиянгидридов). Раствор оставляют при комнатной температуре в течение 6—7 суток, фильтруют [в случае поли(DL-аланил, DL-валил)-

стрептоцида и поли(DL-аланил, DL-валил)этазола упаривают в вакууме], промывают диоксаном, петролевым эфиром и сушат в вакууме при 40—50°. Мольное соотношение N-карбоксангидридов аминокислот и сульфаниламидов, время полимеризации, выход и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 1

Полипептиды, содержащие остаток сульфаниламидных препаратов

Название препарата	Время полимеризации, сутки	Выход, %	Т. разл., °C	Средний молекулярный вес	S, %		N, %	
					найден		найден	вычислено**
Полисаркозилсульфадимезин	8	68	150*	1880	1,7		19,8	19,7
Полисаркозилстрептоцид	12	90	175—177	640	5,0		18,4	18,7
Полисаркозилэтазол	13	90	180—184	830	7,7		19,4	19,7
Полисаркозилуросульфам	13	93	150—155	1000	3,2		18,9	19,6
Поли-DL-аланилсульфадимезин	7	82	185*	560	5,7		18,9	19,9
Поли-DL-аланилстрептоцид	9	66	250*	490	6,5		17,1	18,4
Поли-DL-аланилуросульфам	13	92	200*	820	3,9		19,2	19,6

* Начало температуры разложения.

** Исходя из среднего молекулярного веса.

Таблица 2

Сополипептиды, содержащие остаток сульфаниламидных препаратов

Название препарата	Соотношение N-карбоксангидридов и сульфаниламидов**	Выход, %	Т. разл., °C	Соотношение аминокислот в сополипептиде**	Средний молекулярный вес	S найдено, %
Поли(DL-аланил, глицил)стрептоцид	10:5:3	92	230*	2:0,88	940	3,4
Поли(DL-аланил, глицил)этазол	10:5:1,5	78	175*	2:1	1450	4,4
Поли(DL-аланил, глицил)уросульфам	9:5:1,5	86	200*	2:1,05	580	5,5
Поли(DL-аланил, DL-валил)стрептоцид	10:5:1,5	90	215*	2:0,82	2660	1,2
Поли(DL-аланил, DL-валил)этазол	10:5:1,5	90	180*	2:0,8	1600	4,0
Поли(саркозил, глицил)этазол	5:5:1	85	150—155	1:0,8	610	10,5
Поли(саркозил, глицил)уросульфам	5:5:1	67	160—165	1:0,9	560	5,7

* Начало температуры разложения.

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

Կենսաբանորեն Ակտիվ Պոլիմերներ

V. ՍՈՒՆԱՆԻԼԱՄԻԴԱՑԻՆ ՊՐԵՊԱՐԱՏՆԵՐԻ ՄԵՍՑՈՐԴՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻ-
ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՊԵՊՏԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

8. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

Սինթեզված են DL-ալանինի և սարկոզինի պոլիպեպտիդներ, DL-ալանինի և գլիցինի կամ DL-վալինի, ինչպես նաև սարկոզինի և գլիցինի համապոլիպեպտիդներ, որոնք միացված են ստրեպտոցինին, սուլֆադիմեզինին, էտազոլին կամ ուրոսուլֆանին: Որոշված է ամինաթթուների հարաբերությունը համապոլիպեպտիդներում, ինչպես նաև պոլիմերների միջին մոլեկուլայար կշիռները և [η]:

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

V. SYNTHESIS OF POLY- AND COPOLYPEPTIDES CONTAINING
FRAGMENTS OF SULFANILAMIDES

Ts. Ye. AGHAJANIAN

By the polymerization and copolymerization of N-carboxyanhydrides of aminoacides in the presence of sulfanilamides, polypeptides and copolypeptides have been synthesized, containing fragments of sulfanilamides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972).
2. Ц. Е. Агаджанян, А. Х. Аблабутия, Э. В. Власенко, А. А. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 388 (1973).

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

VI. СИНТЕЗ ПОЛИ- И СОПОЛИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и К. Л. АМБОЯН

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

Поступило 30 XI 1972

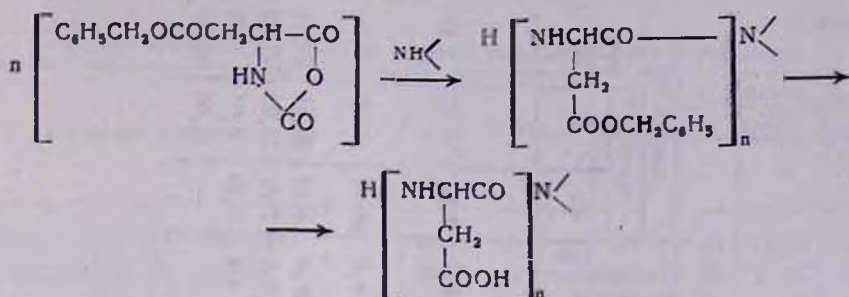
С целью изучения противоопухолевых свойств синтезирован ряд полипептидов, содержащих на карбоксильном конце остаток алкилирующего амина, а также ряд сополипептидов нерегулярного строения, связанных карбоксильным концом амидной связью с остатком этилового эфира сарколизина.

Табл. 2. библиографические ссылки 5.

Изучение синтезированных нами ранее полипептидов, содержащих на карбоксильном конце остатки различных цитотоксических групп, показало, что противоопухолевая активность их меняется в зависимости от характера алкилирующего амина и природы аминокислоты [1,2].

С целью установления связи между строением и активностью мы предприняли синтез ряда новых полипептидов, содержащих цитотоксические группы, а также ряда ранее полученных производных полипептидов с измененной длиной пептидной цепи (этиловый эфир поли-L-фенилаланилсарколизина, *n*-N,N-бис(2-хлорэтил)аминофениламид полиглицина). Кроме того, синтезирован ряд нерегулярных линейных сополипептидов, связанных карбоксильным концом амидной связью с остатком этилового эфира сарколизина.

Производные полипептидов и сополипептидов получены полимеризацией соответствующих N-карбоксиангидридов α -аминокислот или их смеси в присутствии аминов, взятых в различных соотношениях, в зависимости от желаемой средней длины полипептидной цепи. Для получения производного поли-L-аспарагиновой кислоты полимеризации подвергали N-карбоксиангидрид β -бензилового эфира L-аспарагиновой кислоты, далее удаляли β -бензильные группы действием насыщенного раствора HBr в абс. диоксане [3].



При сополимеризации смеси двух N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии этилового эфира сарколизина были использованы различные комбинации глицина, DL-аланина, DL-валина, DL-лейцина, DL-норлейцина, L-фенилаланина и саркозина. В результате получены водонерастворимые производные сополипептидов (табл. 2).

Строение поли- и сополипептидов подтверждается данными их ИК спектров [1]. Значения средней степени полимеризации полученных поли- и сополипептидов близки к молярным соотношениям взятых в реакцию N-карбоксиангидридов и аминов.

Экспериментальная часть

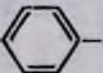
N-Карбоксиангидриды аминокислот получены действием пятихлористого фосфора на суспензию соответствующей карбобензоксиаминокислоты в абс. эфире или бензоле [4,5]. Получение оснований этилового эфира сарколизина и N,N-бис(2-хлорэтил)-*n*-фенилендиамина проводилось по [1]. По процентному содержанию найденного хлора рассчитаны средний молекулярный вес и средняя степень полимеризации.

Полимеризация N-карбоксиангидридов аминокислот в присутствии аминов. Полимеризацию N-карбоксиангидрида L-фенилаланина в присутствии этилового эфира сарколизина, N-карбоксиангидрида глицина, DL-аланина и β-бензилового эфира L-аспарагиновой кислоты в присутствии N,N-бис(2-хлорэтил)-*n*-фенилендиамина проводят по прописи [1] в абс. диоксане при комнатной температуре в течение нескольких суток. Выделяют полипептид высаживанием 1—1,5-кратным объемом петролейного эфира. Фильтруют, промывают осадок диоксаном, петролевым эфиром и сушат. Молярное соотношение N-карбоксиангидридов аминокислот и примененных оснований, время полимеризации, выход, элементный анализ и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Удаление β-бензильных групп. К 5 г *n*-N,N-бис(2-хлорэтил)аминофениламида поли(β-бензилового эфира L-аспарагиновой кислоты) прибавляют 50 мл насыщенного раствора HBr в абс. диоксане и оставляют при комнатной температуре 3 часа (остаток со временем растворяется). Далее прибавляют 250 мл сухого эфира, выпавшее маслообразное вещество многократно протирают сухим эфиром до получения порошка и сушат в вакуум-эксикаторе над KOH (табл. 1).

Таблица 1

Полипептиды, содержащие цитотоксические группы $\text{H}[\text{NHCHRCO}]_n\text{R}'$

R	R'	Конфигурация аминокислоты	Условия полимеризации		Выход, %	Т. разл., °C	Средний молекулярный вес	Средняя степень полимеризации	Анализ, %		
			[A]/[J]	время, сутки					найдено		вычислено N
									Cl	N	
CH ₂ C ₆ H ₅	NHCHCOOC₂H₅ CH₂--N(CH₂CH₂Cl)₂	L	5	5	74	155—160	1000	4,6	7,06	9,37	9,15
H	NH--N(CH₂CH₂Cl)₂	—	5	5	75	>200*	420	3,3	16,78	17,47	17,64
H	.	—	30	8	86	>210*	1820	28,0	3,89	21,81	21,63
CH ₃	.	DL	10	8	96	168—170	910	9,5	7,77	16,93	17,62
CH ₂ COOCH ₂ C ₆ H ₅	.	L	10	6	70	140—145	2160	9,4	3,29	6,64	7,38
CH ₂ COOH	.	L	—	—	90	115—120	—	—	—	11,66	10,82

* Разлагаются не плавясь, остальные плавятся с разложением.

Таблица 2

Сополипептиды, содержащие остаток этилового эфира сарколизина

Название сополипептида	Выход, %	Т. разл., °C	Средний молекуляр- ный вес	Анализ, %		
				найденно		вычис- лено N
				Cl	N	
Поли(DL-аланил, DL-валил)-	87	>210*	1120	6,35	13,99	14,02
Поли(саркозил, DL-валил)-	74	>170*	1300	5,48	13,95	14,46
Поли(саркозил, DL-норлейцил)-	75	125—130	1170	6,06	12,80	13,30
Поли(глицил, DL-норлейцил)-	71	180—185	1160	6,11	13,93	14,13
Поли(глицил, DL-лейцил)-	76	130—135	1020	6,98	13,66	13,76
Поли(DL-лейцил, DL-норлейцил)-	70	>190*	1460	4,86	11,97	11,50
Поли(DL-норлейцил, L-фенилаланил)-	70	>180*	1450	4,88	10,09	10,19
Поли(DL-норлейцил, DL-валил)-	94	>200*	1190	5,98	12,55	11,79

Сополимеризация смеси двух N-карбоксиангидридов α-аминокислот в присутствии этилового эфира сарколизина. Смешивают взятые в эквимольном соотношении абс. диоксанные растворы N-карбоксиангидридов глицина, DL-аланина, DL-валина, DL-лейцина, DL-норлейцина, L-фенилаланина и саркозина попарно с раствором основания этилового эфира сарколизина в абс. диоксане. Всюду мольное соотношение N-карбоксиангидридов и этилового эфира сарколизина 5:5:1. Конечная концентрация раствора $\approx 3\%$. Закрывают колбу хлоркальциевой трубкой и оставляют при комнатной температуре на 5—6 суток. Выделяют сополипептид аналогично вышеуказанным полипептидам. Выход, элементный анализ и физико-химические константы приведены в табл. 2.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

VI. ՑԻՏՈՏՈՔՄԻԿ ԽՄԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻ- ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՊԵՐՏԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

8. Ե. ԱՂԱԶԱՆՑԱՆ Լ Կ. Ի. ՀԱՄԲՈՅԱՆ

Հակառուցքային հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են α-ամինաթթուների պոլիպեպտիդներ, որոնք ամիդային կապով միացած են N,N-քիս-(2-քլորէթիլ)-պ-ֆենիլենդիամինին, սարկոլիզինի էթիլ էսթերին կամ էթիլենիմինին: Սինթեզված են նաև մի շարք ոչ կանոնավոր, շղթայական համապոլիպեպտիդներ, որոնք ամիդային կապով միացած են սարկոլիզինի էթիլ էսթերին:

BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMERS

VI. SYNTHESIS OF POLY- AND COPOLYPEPTIDES CONTAINING
CYTOTOXIC GROUPS

Ts. Ye. AGHAJANIAN and K. L. HAMBOYAN

Polypeptides of α -aminoacids have been synthesized, containing cytotoxic groups analogous to ethylenimine, ethyl ester of sarcosine or N,N-bis-(2-chloroethyl)-p-phenylenediamine. A number of irregular copolypeptide chains connected with an amide linkage to the ethyl ester of sarcosine have been also synthesized. Derivatives of poly- and copolypeptides have been obtained by poly- and copolymerization of N-carboxyanhydrides of the aminoacids in the presence of the corresponding alkylating amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбойн, Б. Т. Гарибджанян, А. А. Чачоян, Арм. хим. ж., 25, 955 (1972).
2. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбойн, Арм. хим. ж., 26, 135 (1973).
3. M. Szekerke, R. Wade, F. Bergel, J. Chem. Soc., 1968, 1792.
4. Дж. Гринштейн, М. Виниц, Химия аминокислот и пептидов, «Изд. «Мир», М., 1965, стр. 366.
5. A. Berger, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc., 73, 4084 (1951).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.76+546.765

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI)
 АРСЕНИТОМ

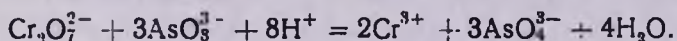
Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

Для определения хрома используются реакции окисления—восстановления. В качестве реактивов в основном применяются соль Мора и перекись водорода [1].

Известно, что перекись водорода и железо (II) легко окисляются. Арсенит натрия удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к установочным веществам и устойчив в течение нескольких месяцев [2]. Он был применен для потенциометрического титрования [3] макроколичеств хрома (VI). В данном сообщении описана возможность определения микроколичеств бихромата методом амперометрического титрования с применением в качестве восстановителя арсенита натрия. Титрование проводили с применением платинового вращающегося индикаторного микроэлектрода. Электрод сравнения—меркуриодидный.

Амперометрическое титрование можно проводить как по току восстановления бихромата при +0,4 в, так и по току окисления арсенита при +1,1 в. Кривые амперометрического титрования имеют соответственно вид *a* и *б* с перегибом при соотношении Cr(VI):As(III)=1:3 в соответствии с реакцией:



Результаты, полученные как в солянокислой, так и в сернокислой средах, аналогичны. Интервал концентрации бихромата, при котором сохраняется пропорциональность между концентрацией и диффузионным током, равен $1 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ м/л.

В предложенных условиях титрованию не мешают стократные количества кальция, магния, кобальта, никеля, цинка, алюминия, марганца, ванадия и железа.

Полученные результаты были подвергнуты математической обработке. Коэффициент вариации не превышает 1,2 при $\alpha=0,95$ и $n=3$.

Метод амперометрического титрования бихромата арсенитом был применен для определения хрома в кирпиче и цементе. Для этого навеску спекали со смесью окиси магния и карбоната натрия (2:1) при 800—

1000° в течение 3 час. Спек выщелачивали дистиллированной водой и тем самым отделяли большинство элементов от хрома. Затем хром окисляли до шестивалентного перекисью водорода, избыток которой удаляли кипячением. Аликвотную часть полученного раствора титровали арсенитом в присутствии 20% соляной или серной кислоты. Результаты представлены в таблице.

Таблица
Результаты амперометрического
определения хрома

получено Cr %/о, n=3	
непосредственным титрованием	методом добавок
0,100	0,110
0,035	0,037

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование. Изд. «Химия», М., 1967, стр. 339.
2. А. Берка, Я. Вилтерин, Я. Зыка, Новые редокс-методы в аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 192.
3. E. Zintl, Ph. Zalmis, Z. angew. Chem., 40, 1286 (1927).

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ

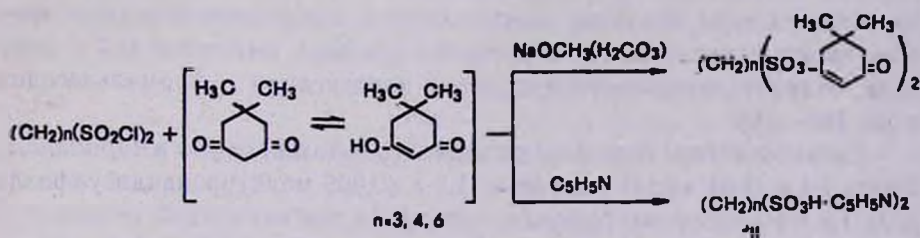
VII РЕАКЦИИ α,ω -АЛКАНДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ С ДИМЕДОНОМ

Э. Е. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 XI 1973

Ранее нами было показано, что при взаимодействии моносulьфохлоридов с димедоном в присутствии метилата натрия, поташа, пиридина и других щелочных агентов имеет место образование сульфозэфиров [1]. В настоящем сообщении установлено, что аналогично идет реакция α,ω -алкандисульфохлоридов с димедоном в присутствии метилата натрия и поташа, в присутствии же пиридина образуется продукт присоединения соответствующей дисульфокислоты с пиридином.



Протекание реакции по последней схеме предполагает первоначальную обменную реакцию между sulьфохлоридом и спиртом (енолом) с образованием sulьфокислоты [2] и ранее наблюдалось в случае целлюлозы [3] и некоторых ацетиленовых спиртов [4].

Строение синтезированных соединений доказано химическим путем (гидролизом в случае I) и данными ИКС.

Экспериментальная часть

Взаимодействие алкандисульфохлоридов с димедоном. а) В присутствии метилата натрия. К раствору метилата натрия, полученному растворением 0,5 г натрия в 20 мл абс. метанола, прибавлено 3,5 г (0,025 моля) димедона, затем постепенно 0,01 моля дисульфохлорида [5]. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа после чего была отфильтрована. Растворитель отогнан на водяной бане,

кристаллический осадок обработан разбавленной HCl, затем водой, высушен на воздухе и перекристаллизован из этанола.

б) В присутствии поташа. Смесь 1,7 г (0,012 моля) димедона, 0,005 моля дисульфохлорида, 2 г поташа и 50 мл ацетона кипятилась 2 часа и отфильтровывалась в горячем виде. Фильтрат отогнан на водяной бане, остаток обработан, как в предыдущем случае.

Выходы и характеристика полученных дисульфохлоридов приведены в таблице.

Таблица

Диэфиры алкандисульфокислот I

п	Выход, %		Т. пл., °C	S, %		R _f *	ИКС, см ⁻¹
	NaOCH ₃	K ₂ CO ₃		найдено	вычислено		
3	4,4	22,2	115	14,40	14,29	0,64	C=C сопр. 1577
4	17,4	60,8	127—129	14,00	13,86	0,66	C=O сопр. 1677
6	34,7	67,5	72—73	12,74	13,08	0,69	S=O 1299; 1238; 1203

* ТСХ на пластинках силуфол UV-254, в системе эфир—бензол (1:4), проявитель — пары йода.

Гидролиз дисульфозэфира бутандисульфокислоты-1,4. Непродолжительным нагреванием 1 г дисульфозэфира с избытком спиртового раствора едкого кали получено высокоплавкое, гигроскопичное вещество— соль дисульфокислоты. Из спиртового раствора выделено ~0,4 г димедона, охарактеризованного продуктом конденсации с формальдегидом, т. пл. 186—188°.

Взаимодействие димедона с алкандисульфохлоридами в пиридине. а) Смесь 1,4 г (0,01 моля) димедона, 1,2 г (0,005 моля) пропандисульфохлорида-1,3 и 30 мл сухого пиридина оставлена при комнатной температуре на 5 суток, образовавшийся продукт присоединения дисульфокислоты с пиридином отфильтрован, промыт эфиром и высушен на воздухе. Выход 1,3 г (72,2%), т. пл. 199—201° (из этанола). Найдено %: N 7,55; S 17,42. C₁₈H₁₈N₂O₆S₂. Вычислено %: N 7,73; S 17,67. ИКС, см⁻¹: ν_{C=N} 1463, ν_{S=O} 1136, 1198.

б) Аналогично из 1,4 г димедона и 1,4 г (0,005 моля) гександисульфохлорида-1,6 получено 1,5 г (75%) пиридиниевой соли с т. пл. 181° (из этанола). Найдено %: N 6,76; S 15,74. C₁₆H₂₄N₂O₆S₂. Вычислено %: N 6,92; S 15,85.

В случае бутандисульфохлорида-1,4 образовался смолистый осадок, который не удалось очистить.

Полученные пиридиниевые соли растворяются в воде при комнатной температуре, в этаноле и метаноле при нагревании, в других обычных растворителях практически не растворяются, что подтверждает их солевой характер.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян, Н. Р. Постоян, ДАН Арм. ССР, 38, 301 (1964).
2. C. R. Noller, C. A. Luchetti, E. M. Acton, R. A. Bernard, J. Am. Chem. Soc., 75, 3851 (1953).
3. R. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 79, 1175 (1957).
4. М. В. Василян, В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Агаронян, Арм. хим. ж., 21, 691 (1968).
5. J. Lichtenberger, P. Trisch, Bull. Soc. chim. France, 1961, 363; Г. Т. Есаян. Э. Е. Оганесян, Э. Л. Асоян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 339 (1964).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

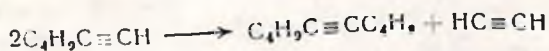
УДК 541.183+547.362

ГЕТЕРОГЕННОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ
ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

Ранее было установлено, что однозамещенные ацетилены под влиянием комплексов Mo и W в условиях гомогенного катализа превращаются в дизамещенные в результате деструктивной симметризации [1].

Симметризация однозамещенных ацетиленов протекает более эффективно в условиях гетерогенного катализа.

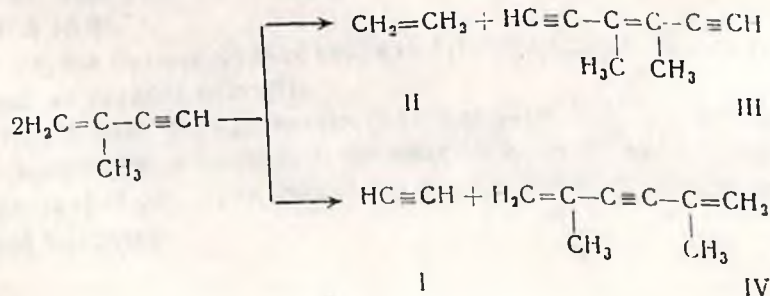
При пропускании бутилацетилена при 300—350° через слой катализатора MoO₃/SiO₂ (10% MoO₃) в кварцевом реакторе с объемной скоростью 6 час⁻¹ выход дибутилацетилена составляет 30—40%. Разбавление циклогексаном и повышение температуры до 400—500° повышает выход до 70%.



Модифицирование MoO₃/SiO₂ оксидами кобальта (1% от веса MoO₃) еще больше повышает активность катализатора.

Фенилацетилен на MoO₃/SiO₂ (1% оксидов кобальта) при 400° и объемной скорости 6 час⁻¹ превращается в толан (т. пл. 64°, не дает депрессии с известным образцом) с выходом 30—40%. При меньшей объемной скорости фенилацетилен полимеризуется. Увеличение объемной скорости и температуры реакции до 500—550° позволяет увеличить выход толана до 60—70% (по ацетилену).

Интересно гетерогенно-каталитическое превращение изопропенилацетилена (MoO₃/SiO₂, 7% MoO₃, 350—400°). Избирательности в процессе не наблюдается, диспропорционирование идет одновременно как по винильной, так и по этинильной группе. Общий выход составляет 50—60%. Продукты реакции I—IV идентифицировались ГЖХ (сравнением с известными образцами).



Опыты проводились в вакууме в кварцевом реакторе. Продукты реакции конденсировались в ловушках, охлаждаемых жидким азотом.

Катализатор готовился прибавлением SiO_2 к водному раствору молибдата аммония. Раствор упаривался, осадок сушился в течение часа при 100° , затем выдерживался 18 час. при 550° в токе воздуха и 3 часа в токе водорода. Перед опытом нагретый катализатор продувался инертным газом.

Продукты реакции анализировались ГЖХ (колонка 3 м, 10% ПЕГ-15М на полисорбе-1, газ-носитель—гелий).

А. В. МУШЕГЯН,
В. Х. КСИПТЕРИДИС,
Р. Х. ДЖУЛАКЯН,
Н. А. ГЕВОРКЯН,
Г. А. ЧУХАДЖЯН

Ереванский государственный университет
Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян, ЖОХ, 45, 484 (1975).

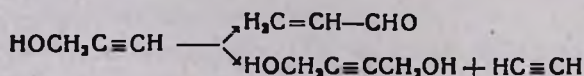
УДК 541.183+547.362

ГЕТЕРОГЕННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ацетиленовые углеводороды под влиянием комплексов молибдена и вольфрама в гомогенных и гетерогенных условиях диспропорционируются [1—3].

Нами изучено поведение пропаргильного спирта (ПС) в условиях диспропорционирования. Гомогенное диспропорционирование с применением MoCl_5 или WCl_6 в сочетании с восстанавливающим агентом [4] в данном случае оказалось неприменимым.

Гетерогенное диспропорционирование изучалось на нанесенных молибденовых катализаторах. ПС при 300—630° пропусклся через слой катализатора в кварцевом реакторе. В зависимости от условий активации катализатора, температуры реакции и времени контакта продуктами превращения ПС являются акролеин или продукты диспропорционирования— ацетилен и бутиндиол-1,4.



Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица
 Превращение ПС на поверхности катализаторов, активированных при 500°
 в токе водорода

Катализатор	Общий выход акролеина, %	Продукты диспропорционирования, %	Температура реактора, °С
Алюмосиликат	—	—	20
Силикагель	—	—	630
Силикагель	30,0	—	630
Алюмосиликат	15,0	—	450
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ * 7% Mo	20,0	—	450
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ * 7% Mo	46,8	следи C_2H_2 и бутиндиола-1,4	630
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 7% Mo	15,0	—	310
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 7% Mo	68,0	—	450
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 7% Mo	следи акролеина	55% ацетилена и 10% бутиндиола-1,4	630

* Активация катализатора в токе азота.

На силикатных и алюмосиликатных катализаторах изомеризация наблюдается только при активации катализаторов в токе водорода и при высокой температуре [3,4]. Продукт изомеризации—акролеин, выделяется также при активации катализаторов в токе азота. В этом случае процент превращения акролеина увеличивается с повышением температуры.

При исследовании ПС на молибденовых катализаторах, активированных в токе водорода, образуется акролеин с выходом 70%, а при 630° происходит диспропорционирование. Таким образом, селективность диспропорционирования сильно зависит от температуры и активации катализатора. Нужно отметить, что во всех случаях в реакционной смеси формальдегид не обнаружен.

А. В. МУШЕГЯН,
В. Х. КСИПТЕРИДИС,
Г. А. ЧУХАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

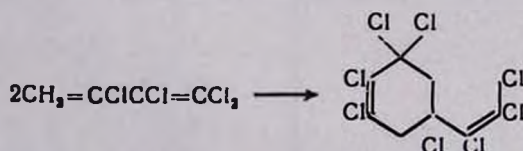
1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян, ЖОХ, 45, 484 (1975).
2. F. Pennella, R. L. Banks, Chem. Commun., 1968, 1548.
3. A. Mortreux, M. Blanchard, Chem. Commun., 1974, 786.
4. М. Л. Хидекаль, Н. Д. Шебалдова, И. В. Калечиц, Усп. хим., 40, 1416 (1971).

О ДИМЕРИЗАЦИИ 1,1,2,3-ТЕТРАХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

Продолжая работы по электрохимическому фторированию хлорсодержащих органических соединений в среде безводного жидкого фтористого водорода [1], мы подвергли фторированию 1,1,2,3-тетрахлорбутадиен-1,3 (ТХБ). Однако многочисленные опыты показали, что в основном происходит димеризация исходного вещества.

Известно, что ТХБ термически димеризуется при 90° [2].

В наших опытах в электролитическую ванну с перегнанным и обезвоженным HF добавлялись ТХБ и фтористый натрий, последний для обеспечения электропроводности системы. Процесс осуществлялся в среде аргона при плотности тока 2,5 а/дм² и напряжении 5—7 в. В течение 6 час. пропускался электрический ток около 45 а·час. После отгонки HF на дне реактора оставался маслообразный продукт темно-желтого цвета. Из эфирного экстракта продукта оседали бесцветные кристаллы димера ТХБ, а фторсодержащие вещества оставались в растворе. Из 7 г ТХБ получен 1 г (14,3%) димера. Попытки получить димер ТХБ в системе HF—NaF без приложения напряжения оказались безрезультатными. На основании данных ИК спектров ТХБ приписано строение 1,3,3,4,5-пентахлорвинилциклогексена-4. В наших опытах электродный пакет был изготовлен из никелевых пластин. Мы предполагаем, что при прохождении постоянного электрического тока через систему HF—ТХБ—NaF происходит электрохимическое растворение никелевого материала с образованием комплексных солей никеля [3], способствующих димеризации [4]. Указанные соли нами были обнаружены в растворе.



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, Арм. хим. ж., 24, 679 (1971).
2. А. М. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).

3. Успехи химии фтора, Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 517.
4. М. Грин, Металлоорганические соединения переходных элементов, Изд. «Мир», М., 1972.

Н. М. АРАКЕЛЯН,
С. Е. ИСАБЕКЯН,
И. Л. АЛЕКСАНИЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР

Поступило 12 IV 1973

ԸՆԳՆԱԾՈՐ և Ֆիզիկական Բիմիա

Մելիք-Յոհաննանյան Լ. Գ., Բելլերյան Ն. Մ., [Վարդապետյան Օ. Հ.] — Գրպերի- զինի, տրեթիլ- ղիեթիլ- ղի-ն-բուսիլ- բուսիլամինների և 2,2,6-տետ- րամեթիլ-4-օքսիպիզոլիդի-1-օքսիլ կայուն ապրիլալի միջև կոմպլեքսա- գոյացման մասին	595
Օրդուխանյան Կ. Ա., Տոնոյան Վ. Զ., Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Գոլիվինիլմեթիլ- եթերի և տաբեր լուծիչների միջոցակալային փոխադրման մասին . . .	600
Թորոսյան Ա. Թ., Սյադայան Հ. Գ. — Դիալիլմեթիլային համատեղ էմուլսիոն պո- լիմերացումը վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի հետ	605
Գյուլեյան Զ. Գ., Կաբայան Յու. Կ., Ջախարով Ն. Գ. — Մեխանա-դեստրուկ- ցիայի ժամանակ տաբեր կայունացուցիչների ազդեցությունը քլորապրե- նային կաուչուկի մոլեկուլային կշռի և մածուցիկության վրա	609

Անօդաչուական և անալիտիկ Բիմիա

Աբրահամյան Ա. Ա., Թևոսյան Ա. Ս., Մեղրյան Հ. Ա. — Ազոտի և հալոգենների միկրոորոշումը օդաչուական միացություններում	614
--	-----

Օրգանական Բիմիա

Ղազարյան Ժ. Ա., Դանիելյան Վ. Հ., Սյադայան Հ. Գ. — Ալիլլուինիտրիլի պատ- վաստված սուլուլիմերացման ուսումնասիրումը պիպերիլինային օդակն- քով մոդիֆիկացված պոլիվինիլպիրտի լուծույթում 1. Մոդիֆիկացված պոլիվինիլսուլերա-ակրիլալեթերի պատվաստված սուլուլիմերի ստացումը .	618
Միրզոյան Ռ. Հ., Մելիք-Յոհաննանյան Ռ. Գ., Կալդիրիյան Մ. Հ., Դրվագրյան Լ. Ա., Հարոյան Հ. Ա. — 4-Ամինո-5-(պ-ալկոքսիֆենիլ)սիբրիմիդիների մասս- սպեկտրներ	623
Հասրոսյան Լ. Վ., Մալխոսյան Ա. Յ., Ղազարյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — մ- և պ-(3-դիալիլամինալիզոպրոպիլ)-2-մեթիլուտերինների ամինացումը և իմինացումը	628
Մորլյան Ն. Մ., Մուրադյան Հ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Գլխի քլորիդները հալոգենի փոխանակման ռեակցիայի կատալիզատորներ արլիլ հալոգենիդներում, XXVI Հակոբյան Լ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Մադոյան Ս. Գ. — Ացետիլենային ալկինոլ- ների փոխարկումներ նիկելի խելառների ներկայությամբ	633
Հակոբյան Պ. Ռ., Հովսեփյան Թ. Ռ., Հարոյան Հ. Ա. — 1,2,4-Տրիադինի ածանց- յալներ 1. 3-Քլոր-4-ալկոքսիֆենիլացետամիդադոզներ և նրանց փոխար- կումը 1,2,4-տրիադինների	641
Հովսեփյան Թ. Ռ., Միրզոյան Ռ. Հ., Գյուլբուդաղյան Լ. Լ., Հարոյան Հ. Ա. — 1,2,4-Տրիադինի ածանցյալներ II. 4-Ալկոքսիֆենիլացետամիդադոզներ և փոխարկված 1,2,4-տրիադինների սինթեզ և մասս-սպեկտրաչափական հետազոտություն	647
Հարոյան Հ. Ա., Կրամեր Մ. Ս., Սահակյան Ա. Գ. — Գերիմիդինի ածանցյալներ, XLIV. 2-Ֆենիլ-4-օքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինների սինթեզ և մի քանի ռեակցիաներ	653
Աղաջանյան Յ. Ե. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ V. Սուլֆոնիլամիդային պրեպարատների մնացորդներ պարունակող պոլի- և համապոլիպեպտիդ- ների սինթեզ	658
Աղաջանյան Յ. Ե., Համրոյան Կ. Լ. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ VI. Ցիտոտոքսիկ խմբեր պարունակող պոլի- և համապոլիպեպտիդների սինթեզ	662

Կարճ հաղորդումներ

Շապուրիկով Գ. Ն. — Դրոմի ամպերաչափական որոշում արսենիտով	667
Հովհաննիսյան Է. Ե., Ստյան Հ. Տ. — Դիսուլֆոքլորիդների փոխարկումներ, VII. a, a-Ալկանդիսուլֆոքլորիդների ռեակցիաներ դիմեդոնի հետ	669

Նամակներ խմբագրությանը

Մուշեղյան Ա. Վ., Քսիլոտերիդիս Վ. Խ., Չուլալյան Ռ. Խ., Գևորգյան Ն. Ա., Չուխաջյան Գ. Ա. — Մոնոտեղակալած օդեոտիլեններ հետերոգեն դիս- պրոպորցիոնալ	672
Մուշեղյան Ա. Վ., Քսիլոտերիդիս Վ. Խ., Չուլալյան Գ. Ա. — Կապակցատերերի մակերեսի վրա պրոպագրիտ օդերակ հետերոգեն փոխադրում	674
Առաքելյան Ն. Մ., Իսաբեկյան Ս. Ն., Ալեքսանյան Ի. Լ. — 1,1,3,3-Տետրաբրոմ- բուտադիեն-1,3-ի դիմերադան մասին	676

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мелик-Оганджян Л. Г., Бейлерян Н. М., Вартапетян О. А.</i> — О комп- лексообразовании между пиперидином, триэтил-, диэтил-, бутил-, ди- -н-бутиламинами и стабильным радикалом — 2,2,6,6-тетраметил-4-окси- пиперидин-1-оксидом в бензоле	595
<i>Ордухчян К. А., Токоян В. Д., Багдасян Р. В.</i> — О межмолекулярном взаимодействии поливинилметилового эфира с различными раствори- телями	600
<i>Торосян А. Т., Саядян А. Г.</i> — Совместная полимеризация диаллилмеламина с винилацетатом и винилпропионатом в эмульсии. II.	605
<i>Геоецян Д. Г., Кабалин Ю. К., Захаров Н. Д.</i> — Влияние различных ста- билизаторов при механической деструкции на молекулярный вес и вязко- пластические свойства хлоропренового каучука	609

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Абрамян А. А., Тевосян А. С., Мегроян Р. А.</i> — Совместное микроопреде- ление азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях	614
--	-----

Органическая химия

<i>Казарян Ж. А., Даниелян В. А., Саядян А. Г.</i> — Исследование привитой сополимеризации акрилонитрила в растворах модифицированного пи- перидиновыми звеньями поливинилового спирта. I. Получение приви- того сополимера модифицированный поливиниловый спирт — акрило- нитрил	618
<i>Мирзоян Р. Г., Мелик-Оганджян Р. Г., Калдрикян М. А., Григорян Л. А., Ароян А. А.</i> — Масс-спектры 4-амино-5-(п-алкоксифенил)пиримидинов	623
<i>Асратян Л. В., Мелхасян А. Ц., Казарян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Ами- нирование и иминирование м- и п-(β-диалкиламинопропил)-α-ме- тилстиролов	628
<i>Морян Н. М., Мурадян А. Г., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции неопределенных соединений, XXVI. Хлориды меди — катализаторы реакции обмена га- логена в аллильных галогенидах	633
<i>Акоян Л. А., Григорян С. Г., Мацоян С. Г.</i> — Превращения ацетиленовых спиртов на хелатах никеля	637
<i>Акоян П. Р., Овсепян Т. Р., Ароян А. А.</i> — Производные 1,2,4-триазина. I. 3-Хлор-4-алкоксифенилацетамидразоны и их превращение в 1,2,4- триазины	641
<i>Овсепян Т. Р., Мирзоян Р. Г., Гюльбудагян Л. Л., Ароян А. А.</i> — Прои- зводные 1,2,4-триазина. II. Синтез и масс-спектрометрическое изучение 4-алкоксифенилацетамидразонов и замещенных 1,2,4-триазинов	647

<i>Ароян А. А., Крамер М. С., Саакян А. Г.</i> — Производные пиримидина. XLIV. Синтез и некоторые реакции 2-фенил-4-окси-5-(<i>n</i> -алкоксибензил)-6-метилпиримидинов	653
<i>Агаджанян Ц. Е.</i> — Биологически активные полимеры. V. Синтез поли- и сополипептидов, содержащих остатки сульфаниламидных препаратов	658
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.</i> — Биологически активные полимеры. VI. Синтез поли- и сополипептидов, содержащих цитотоксические группы	662

Краткие сообщения

<i>Шапошникова Г. Н.</i> — Амперометрическое определение хрома(VI) арсенитом	667
<i>Оганесян Э. Е., Есаян Г. Т.</i> — Превращения дисульфохлоридов. VII. Реакции α,ω -алкандисульфохлоридов с димедоном	669

Письма в редакцию

<i>Мушегян А. В., Ксиптеридис В. Х., Джулакян Р. Х., Геворкян Н. А., Чухаджян Г. А.</i> — Гетерогенное диспропорционирование однозамещенных ацетиленов	672
<i>Мушегян А. В., Ксиптеридис В. Х., Чухаджян Г. А.</i> — Гетерогенное превращение пропаргилового спирта на поверхности катализаторов	674
<i>Аракелян Н. М., Исабекян С. Е., Алексанян И. Л.</i> — О димеризации 1,1,2,3-тетрахлорбутадина-1,3	676

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Melik-Ohanjanian L. G., Beylerian N. M., Vartapetian O. H.</i> — Complex-formation Between Piperidine, Triethyl-, Diethyl-, <i>n</i> -Dibutyl-, Butylamines and the Stable 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxyperipidine-1-oxy Free Radical	595
<i>Ordukhanian K. A., Tonoyan V. J., Baghdassarian R. V.</i> — On the Molecular Interactions of Polyvinylmethyl Ether in Various Solvents	600
<i>Torossian A. T., Sayadlan H. G.</i> — Emulsion Copolymerization of Diallyl-melamine with Vinylacetate and Vinylproplionate	605
<i>Geoletslan D. G., Kabalian Yu. K., Zakharov N. D.</i> — The Effect of Different Stabilizers on Molecular Weight and Viscoelastic Properties of a Chloroprene Rubber During Its Mechanical Destruction	609

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Abramian A. A., Tevosian A. S., Meghroyan H. A.</i> — Simultaneous Microdetermination of Nitrogen and Halogen (Cl, Br, I) in Organic Compounds	614
---	-----

Organic Chemistry

<i>Kazarian Zh. A., Dantellan V. H., Sayadlan H. G.</i> — Graft Copolymerization of Acrylonitrile in Solutions of Polyvinylalcohol, Modified by Piperidine Rings. I. The Formation of Modified Polyvinylalcohol-Acrylonitrile Graft Copolymer	618
<i>Mirzoyan R. H., Melik-Ohanjanian R. G., Kaldrikian M. H., Grigorian L. A., Haroyan H. A.</i> — Mass Spectra of 3-Amino-5-(<i>p</i> -alkoxyphenyl)pyrimidines	623
<i>Hasratian L. V., Malkhassian A. Ts., Kazarian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Amination and Imination of <i>m</i> - and <i>p</i> -(β -Dialkylaminoisopropyl)- α -methyl Styrenes	628

<i>Morlian N. M., Mouradian H. G., Badanian Sh. H.</i> — Copper Chloride as Catalyst for Finkelstein Reaction in Allyl Halides. XXVI.	533
<i>Hakopian L. A., Grigorian S. G., Matsoyan S. G.</i> — Conversion of Acetylenic Alcohols in the Presence of Nickel Chelates.	637
<i>Hakopian P. R., Hovsepiyan T. R., Haroyan H. A.</i> — Derivatives of 1,2,4-Triazine. I. The 3-Chloro-4-alkoxyphenylacetamidrazones and Their Conversion into 1,2,4-Triazines	641
<i>Hovsepiyan T. R., Mirzoyan R. H., Gulbudaghtian L. L., Haroyan H. A.</i> — 1,2,4-Triazine Derivatives. II. The Synthesis and Mass-spectrometric Investigations of 4-Alkoxyphenylacetamidrazones and Substituted 1,2,4-Triazines	647
<i>Haroyan H. A., Kramer M. S., Sahakian A. G.</i> — Pyrimidine Derivatives. XLIV. Synthesis and Some Reactions of 2-Phenyl-4-oxy-5(<i>p</i> -alkoxybenzyl)-6-methyl Pyrimidines	653
<i>Aghajanian Ts. Ye.</i> — Biologically Active Polymers. V. Synthesis of Poly- and Copolypeptides Containing Fragments of Sulfanilamides	658
<i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.</i> — Biologically Active Polymers. VI. Synthesis of Poly- and Copolypeptides Containing Cytotoxic Groups	662

Short Communications

<i>Shaposhnikova G. N.</i> — Amperometric Determination of Chromium by Arsenites	667
<i>Hovhannissian E. Ye., Yessayan H. T.</i> — The Conversions of Disulfochlorides. VII. The Reaction of α,ω -Alkyldisulfochlorides with Dimedon	669

Letters to the Editor

<i>Musheghlian A. V., Ksiperidis V. Kh., Julakian R. Kh., Gevorkian N. A., Chukhajlan G. A.</i> — Heterogenous Disproportion of Primary Acetylenes	672
<i>Musheghlian A. V., Ksiperidis V. Kh., Chukhajlan G. A.</i> — Heterogenous Transformations of Propargyl Alcohol on the Surfaces of Catalysts	674
<i>Arakellian N. M., Issabekian S. E., Aleksanian J. L.</i> — Dimerization of 1,1,2,3-Tetrachlorobutadiene	676