

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ 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. Թառայան, Մ. Հ. Իսկիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г. тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.13

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕТИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ

А. С. СААКЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

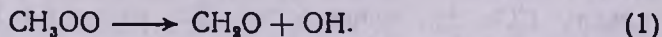
Поступило 3 XII 1974

Методом вымораживания радикалов изучено поведение метилперекисных радикалов в реакторах, обработанных различными веществами. Показано, что при обработке поверхности реактора и насадки борной кислотой радикалы CH_3OO не расходуются в широком температурном интервале (до 400°C). Заметный расход радикалов наблюдается на необработанных поверхностях и поверхностях, покрытых KCl . На основании полученных данных сделан вывод, что радикалы CH_3OO обладают высокой устойчивостью и в основном вступают в гетерогенные реакции гибели.

Рис. 3, библи. ссылок 7.

Несмотря на то, что представления об изомеризации и распаде алкилперекисных радикалов в процессах газофазного окисления углеводов получили широкое распространение [1,2], до сих пор нет прямых экспериментальных данных об этом элементарном акте. Обнаружение алкилперекисных радикалов и изучение реакций этих частиц возможно путем вымораживания и накопления радикалов из зоны газофазной реакции на охлажденных поверхностях [3,4].

В настоящей работе сделана попытка изучить превращения наиболее простого—метилперекисного радикала. Согласно существующим представлениям, радикалы CH_3OO изомеризуются и распадаются на формальдегид и гидроксильный радикал:



При температуре жидкого азота радикалы OH в отличие от метилперекисных не вымораживаются. Поэтому, если на охлажденную поверхность направлять газовую смесь, содержащую CH_3OO радикалы и продукты изомеризации и распада их, то из парамагнитных частиц должны накапливаться только метилперекисные радикалы. Следовательно, пропуская газовую смесь, содержащую метилперекисные радикалы, через нагретую зону и накапливая их в узле вымораживания, можно определить долю распавшихся по реакции (1) радикалов при различных температурах. При этом должны быть подобраны условия, исключающие

протекание вторичных реакций, в частности реакций, приводящих к восстановлению перекисных радикалов.

Опыты проводились на струевой установке, соединенной с радиоспектрометром ЭПР (рис. 1). Метилперекисные радикалы получались путем фотораспада метана в присутствии кислорода. Возникающие при этом алкильные радикалы, как было показано в [3,4], быстро реагируют с кислородом, переходя в соответствующие перекисные радикалы:

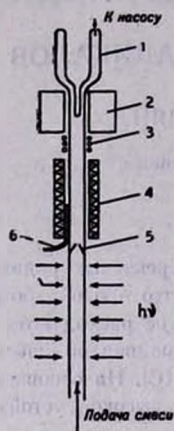
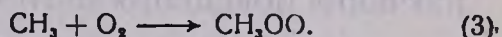
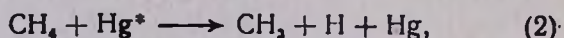


Рис. 1. Схема установки для определения вероятности гибели радикалов CH_3OO на различных поверхностях. 1 — узел вымораживания, охлаждаемый жидким азотом, 2 — резонатор, 3 — металлический змеевиковый холодильник, 4 — электрическая печь, 5 — диафрагма, 6 — термопара.

Смесь метана с кислородом, 10-кратно разбавленная углекислым газом, служащим матрицей для вымораживания радикалов, предварительно насыщалась парами ртути — сенсibilизатором, и пропусклась через оптически прозрачную трубку, облучаемую сбоку ртутно-кварцевой лампой ПРК-7. Газовый поток, содержащий радикалы CH_3OO , проходил через диафрагму с узкой щелью ($\sim 0,1$ мм) в зону, подогреваемую электропечью, а затем в узел вымораживания, помещенный в резонатор радиоспектрометра ЭПР. Зона подогрева с целью увеличения S/V заполнялась насадкой — молибденовыми шариками $d \approx 0,5$ см (60 шт.). Свободный объем реактора составлял 7 см^3 . Возникающие при фотораспаде метана атомы водорода в реакции (2) через диафрагму не проходили, погибая на поверхности щели. В противном случае они могли прийти до узла вымораживания и на охлажденной поверхности образовать радикалы HO_2 . Эти вопросы подробно изучены в [5].

В настоящей работе для подбора диаметра щели предварительно изучалась реакция сенсibilизированного ртутью фотораспада водорода в присутствии кислорода. Опыты показывают, что при давлениях водород-кислородной смеси (9:1) ниже 1 тор в течение длительного времени облучения (1 час и более) при диаметре щели $\approx 0,1$ мм радикалы HO_2 не накапливаются, в то время как в отсутствие диафрагмы в течение нескольких минут на охлажденной поверхности накапливаются радикалы HO_2 (рис. 2а). Исходя из этих данных, генерация алкилперекисных радикалов проводилась при давлениях метан-кислородной смеси (9:1) в 0,3 тор и ниже. При таких давлениях атомы водорода, возникающие

в результате распада метана, должны быть в еще меньших количествах, чем в реакции фотолиза водорода.

Кроме того, поперечник тушения возбужденных атомов ртути у молекул водорода на несколько порядков выше, чем у метана, что подавню исключает образование радикалов HO_2 . Как показали опыты, в подобранных условиях алкилперекисные радикалы накапливаются в течение 10—15 мин. Спектр ЭПР вымороженных радикалов представлен на рис. 2в (с диафрагмой). Здесь же приводится спектр ЭПР радикалов, вымороженных в отсутствие диафрагмы со щелью, т. е. в условиях, не исключающих образования радикалов HO_2 (рис. 2б).

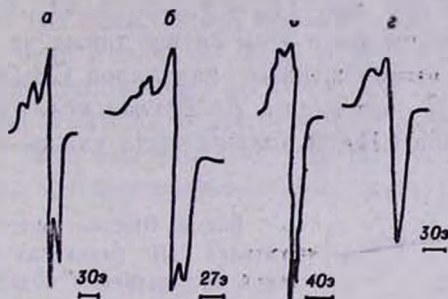


Рис. 2. Спектры ЭПР вымороженных радикалов: а — радикалов HO_2 , б — суммарный спектр радикалов CH_3OO и HO_2 , в — спектр радикалов CH_3OO , г — спектр радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$.

Приведенные спектры отличаются как по числу линий, так и по ширине расщеплений. Во втором случае, хотя и накапливалась смесь радикалов, тем не менее спектр ЭПР вымороженных радикалов похож на спектр радикалов HO_2 . Это говорит о том, что чувствительность к радикалам HO_2 большая. На рис. 2 г для сравнения приводится также спектр радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$, полученный при облучении этан-кислородной смеси в условиях, исключающих образование радикалов HO_2 . По структуре он отличается от спектра как HO_2 , так и CH_3OO .

Результаты экспериментов по вымораживанию метилперекисных радикалов при различных температурах в зоне подогрева, постоянной скорости их генерации и постоянном времени накопления в каждом опыте приводятся на рис. 3 (кр. 2). Как видно из рис. 3, количество радикалов при прохождении через подогретую до 400° зону, обработанную борной кислотой, практически не меняется. Небольшое уменьшение наблюдается при $T \geq 400^\circ\text{C}$. Оценка показывает, что вероятность восстановления CH_3OO радикала за счет реакции радикалов OH , которые должны возникать в реакции (1) с метаном, мала:



Для энергии активации реакции (4) приводятся разные значения от 5 до 9 ккал/моль, а для предэкспоненциального множителя константы скорости $\sim 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [6]. Оценка показывает, что время элементарного акта (4) $\Delta\tau$ при $T=500^\circ\text{K}$, если принять энергию активации равной 5 ккал/моль, составляет $\sim 0,0033 \text{ сек}$ ($P_{\text{CH}_4} = 0,27 \text{ тор}$), а при $E = 8 \text{ ккал/моль}$ $\Delta\tau \sim 0,1 \text{ сек}$, в то время как время контакта не превышает $\sim 0,02 \text{ сек}$. При облучении более разбавленной смеси ($P_{\text{CH}_4} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ тор}$) время накопления радикалов до регистрируемых количеств возрастает до 3 час. В этих условиях, также исключая образование радикалов HO_2 , $\Delta\tau$ реакции (4) возрастает до 3,3 сек при $E_4 = 5 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta\tau \sim 100 \text{ сек}$ при $E_4 = 8 \text{ ккал/моль}$. Опыты показывают, что изменение температуры в этом случае также не приводит к уменьшению количества вымороженных радикалов CH_3OO (рис. 3, кр. 1). Если бы реакция (1) протекала с $E \approx 20 \text{ ккал/моль}$ [1], то при 200° концентрация радикалов CH_3OO должна была упасть в сотни раз.

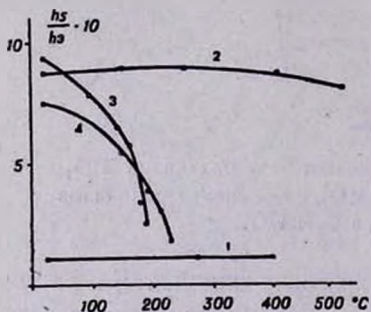
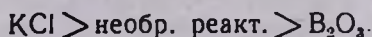


Рис. 3. Кривые изменения интенсивности сигнала ЭПР радикалов CH_3OO от температуры на различных поверхностях, обработанных: 1 — борной кислотой при $P_{\text{CH}_4} = 3 \cdot 10^{-4}$, 2 — борной кислотой при $P_{\text{CH}_4} = 0,27$, 3 — KCl при $P_{\text{CH}_4} = 0,17$, 4 — в необработанном реакторе при $P_{\text{CH}_4} = 0,27 \text{ тор}$.

Изменение концентрации радикалов CH_3OO наблюдается, когда стенки трубки и насадка в зоне подогрева покрыты KCl (рис. 3, кр. 3) и в случае, когда реактор и насадка специально не обрабатывались (рис. 3, кр. 4). Аналогично [7], наблюдалось уменьшение концентрации радикалов HO_2 при прохождении их через реактор с насадкой, обработанной различными веществами. Когда стенки трубки и насадка обработаны (рис. 3, кр. 4). Аналогично [7], наблюдалось уменьшение концентрации радикалов CH_3OO с повышением температуры не наблюдалось. Из полученных результатов можно заключить, что радикалы CH_3OO обладают высокой устойчивостью и, скорее всего, погибают гетерогенно. Изученные поверхности по активности можно расположить в следующий ряд:



ՄԵԹԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Մ. ՍԱԶԱՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՄԱՇՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով ուսումնասիրվել է մեթիլպերօքսիդային ռադիկալների վարքը տարբեր նյութերով մշակված ռեակտորներում:

Ցույց է տրված, որ լալն ջերմաստիճանային տիրույթում (մինչև 400°C) մեթիլպերօքսիդային ռադիկալները չեն ծախսվում, երբ ռեակտորը և կրողը մշակված են բորաթթվով, Ռադիկալների նկատելի ծախս դիտվում է շմշակված և KCl -ով մշակված ռեակտորներում: Ստացված արդյունքների հիման վրա եզրակացվել է, որ CH_3OO ռադիկալները կայուն են և ոչնչանում են պիսալորապես հետերոգեն կերպով:

STUDIES OF METHYLPEROXIDE RADICALS

A. S. SAHAKIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

By radical freezing method the behaviour of methylperoxide radicals has been studied. It has been shown, that when the surface of the vessel and the nozzle has been treated by boric acid the radicals are not consumed in a large temperature range up to 400°C . A noticeable consumption is observed in vessel which have not been subjected to any treatment or treated by KCl . The data indicates that CH_3OO radicals are very stable and enter into the heterogenous termination reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантashian, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967)
4. Т. А. Гарибян, А. А. Мантashian, А. Б. Налбандян, А. С. Саакян, Арм. хим. ж., 24, 857 (1970).
5. Т. А. Гарибян, А. А. Мантashian, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. АН СССР, М., 1971.
7. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 183, 123 (1970).

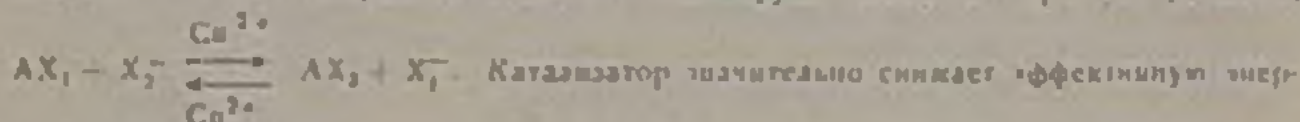
КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБМЕНА ГАЛОГЕНА В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

А. Г. МУРАДЯН, Н. М. МОРЛЯН, Н. М. БЕПЛЕРЯН и Ш. О. БАДНЯН

Ереванский завод химических
Ереванский государственный университет

Поступило 10.1.1975

Изучена кинетика каталитического обмена галогена в аллильных галогенидах в водных растворах. Установлено, что каталитической активностью обладают Cu^+ и Cu^{2+} . Катализаторы Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} неактивны. Показано, что Cu^+ и Cu^{2+} в равной степени катализируют также и обратную реакцию:



где активация обмена

Рис. 4. Схема к рис. 5

После сообщения Финкельштейна [1] относительно образования полнстных аллилов при взаимодействии соответствующих хлоридов и бромидов с полнстным халесом в литературе появилось большое число работ, посвященных выяснению реакционной способности галогенидов и зависимости от различных факторов — строения, реакционной среды, катализаторов и т. д. При систематическом изучении реакционной способности галогенидов пропаргильного и аллильного типа нас заинтересовало выяснение влияния различных электрофилов на реакции нуклеофильного замещения. С этой целью нами исследовалось поведение хлоридов меди в реакциях замещения в аллильных галогенидах. Было установлено, что одихлористая медь является хорошим катализатором обмена галогена в активированных галогенидах аллильного типа, протекающего в водных растворах галогеноводородов [2,3]. Несомненно, всестороннее изучение указанных реакций позволило бы разработать простой промышленный метод получения сравнительно дорогостоящих бромидов и йодидов на основе доступного хлористого аллила. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма обмена галогена в этой реакции в простейшем отношении реакции. В ней рассматривается каталитическое превращение хлористого аллила в бромистый под действием активированных водных растворов бромистого водорода в присутствии хлорной меди.

Методика эксперимента

Во всех опытах использовались органические вещества, предварительно высушенные хлористым кальцием и очищенные многократной ректификацией на дистилляционном аппарате типа ОБ-503 с эффективностью 30 теоретических тарелок. Исходные вещества имели следующие характеристики: т. кип. хлористого аллила 44,6°, n_D^{20} 1,4152, бромистого аллила 70,0°, n_D^{20} 1,4654 [4].

Хлорную медь использовали после кристаллизации из разбавленной соляной кислоты, многократной промывки ацетоном и сушки. Степень превращения хлористого аллила в бромистый (верхний слой) определяли рефрактометрически — сравнением с калибровочными кривыми зависимости коэффициента преломления от состава смеси над раствором бромистоводородной кислоты различных концентраций. Предварительными опытами устанавливалась скорость перемешивания, обеспечивающая проведение измерений в кинетической области (800 об/мин.) Зависимость скорости превращения реагентов от концентрации катализатора и галогеноводородных кислот определяли методом сравнения нулевых скоростей реакции, т. к. в системе устанавливалось равновесие.

Результаты и их обсуждение

Предварительные опыты показали, что Cu^+ и Cu^{2+} катализируют реакцию $AX_1 + X_2^- \rightleftharpoons AX_2 + X_1^-$. Для установления избирательного действия этих катионов на каталитическую активность проверялись также Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , которые в условиях эксперимента практически не оказывали влияния на скорость обмена. Исходя из этого, дальнейшие наши исследования велись в присутствии Cu^+ и Cu^{2+} . В данном сообщении изложены только кинетические данные, полученные в присутствии Cu^{2+} .

С целью исключения возможности катализа линонами изучилось также влияние ионов Cl^- в присутствии добавок $LiCl$, $NaCl$, NH_4Cl в большом интервале их начальных концентраций. Из полученных данных следует, что эти соли практически не влияют на скорость обмена. $LiNO_3$ тоже оказался инертным. Таким образом, можно утверждать, что в изучаемом процессе солевой эффект отсутствует и суммарная скорость не определяется стадией, обусловленной взаимодействием двух заряженных частиц.

На рис. 1 изображена зависимость начальной скорости обмена Cu^{2+}

$$(lg a) \quad CH_2=CHCH_2Cl + HBr \xrightleftharpoons[Cu^{2+}]{Cu^{2+}} CH_2=CHCH_2Br + HCl$$

от начальной концентрации катализатора при различных температурах, из которой следует, что

$$W_{\text{в (сумм)}} = W_{\text{в (прямой)}} + k_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 / (\text{HBr}, \text{AlCl}) \quad (1)$$

Нетрудно убедиться в том, что скорость некатализируемого обмена отлична от нуля, а скорость катализированного процесса первого порядка по катализатору. Обе составляющие скорости удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 2), причем $E_{\text{прямой}} = 14,6$ и $E_{\text{кат}} = 10,5$ ккал/моль.

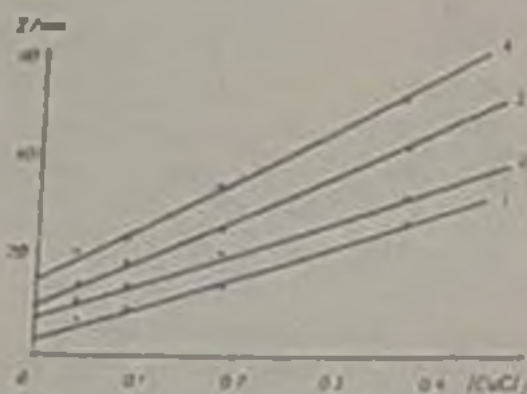


Рис. 1. Зависимость W_v от концентрации катализатора для прямой реакции: 1 — 17,2, 2 — 26, 3 — 30, 4 — 35°.

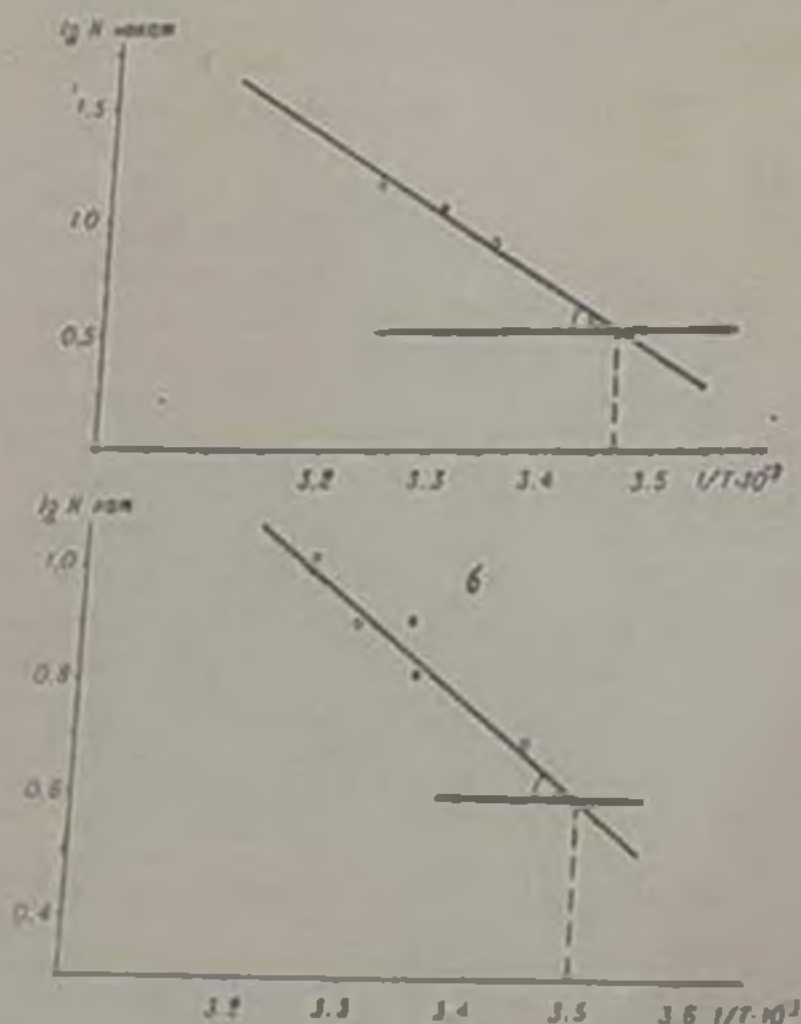


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости реакции от $1/T$ для прямой реакции: а — некатализируемый процесс; б — катализируемый процесс. $E = 7,3$ ккал/моль.

Для расшифровки уравнения (1) изучалось влияние концентраций реагентов (HBr и AlCl) на $W_{\text{сумм.}}$ и $W_{\text{об.}}$. В качестве примера на рис. 3 показана зависимость суммарной скорости $[\text{HBr}]$ в полулогарифмических координатах при различных температурах при условии $[\text{HBr}] \gg [\text{CuCl}]$. На основании полученных экспериментических данных можно вывести следующее уравнение для суммарной скорости обмена при $\tau = 0$:

$$W_{\text{сумм.}}(\tau=0) = (k_{\text{сумм.}} + k_{\text{об.}} [\text{Cu}^{2+}]_0) [\text{AlCl}]_0 [\text{HBr}]_0^2 \quad (2)$$

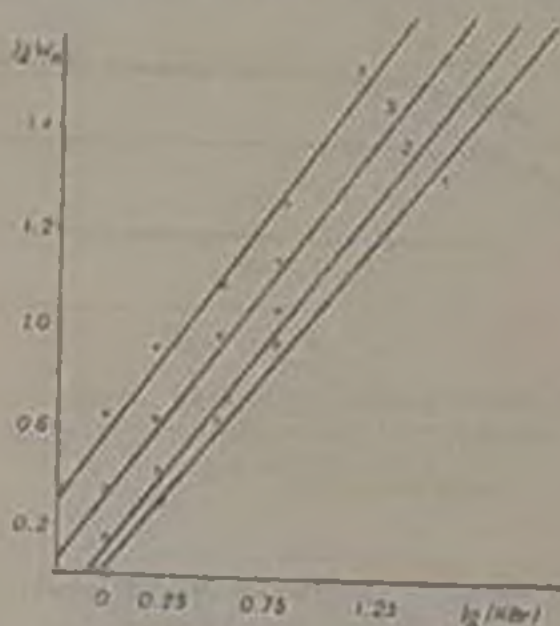


Рис. 3. Зависимость $\lg W_s$ от $\lg [\text{HBr}]$:
1 — 17,2; 2 — 26; 3 — 30; 4 — 35°

Из рис. 4 следует, что обменная реакция $\text{AX} + \text{Br}^-$ обратима. Возникает вопрос: какова кинетика обратной реакции? Вопрос этот нами изучался аналогично. Оказалось, что суммарная скорость обратной реакции $\text{ABr} + \text{Cl}^-$ при $\tau = 0$ выражается уравнением

$$W_{\text{сумм. об.}}(\tau=0) = (k_{\text{сумм. об.}} + k_{\text{об. об.}} [\text{Cu}^{2+}]_0) [\text{ABr}]_0 [\text{HCl}]_0 \quad (3)$$

причем $E_{\text{сумм. об.}} = 17,6$, $E_{\text{об. об.}} = 10,0$ ккал/моль.

Таким образом, Cu^{2+} оказывает аналогичное действие как на $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, так и на $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$. По-видимому, это обусловлено тем, что Cu^{2+} активизирует аллилгалогениды, образуя π -комплекс по $\text{C}=\text{C}$ связи аллильной группы, хотя в принципе не исключается образование комплекса между Cu^{2+} и атомом галогена в аллилгалогениде.

Равновесный характер обмена даст возможность детально изучить термодинамику процесса, что является предметом следующего сообщения.

* Из-за ограниченной растворимости AX в воде не представлялось возможным определить порядок по AX простым путем, поэтому предварительно определялась растворимость AX в воде при различных температурах. Полученные данные согласуются с данными, приведенными в [6]. Порядок по AB нами не определялся.

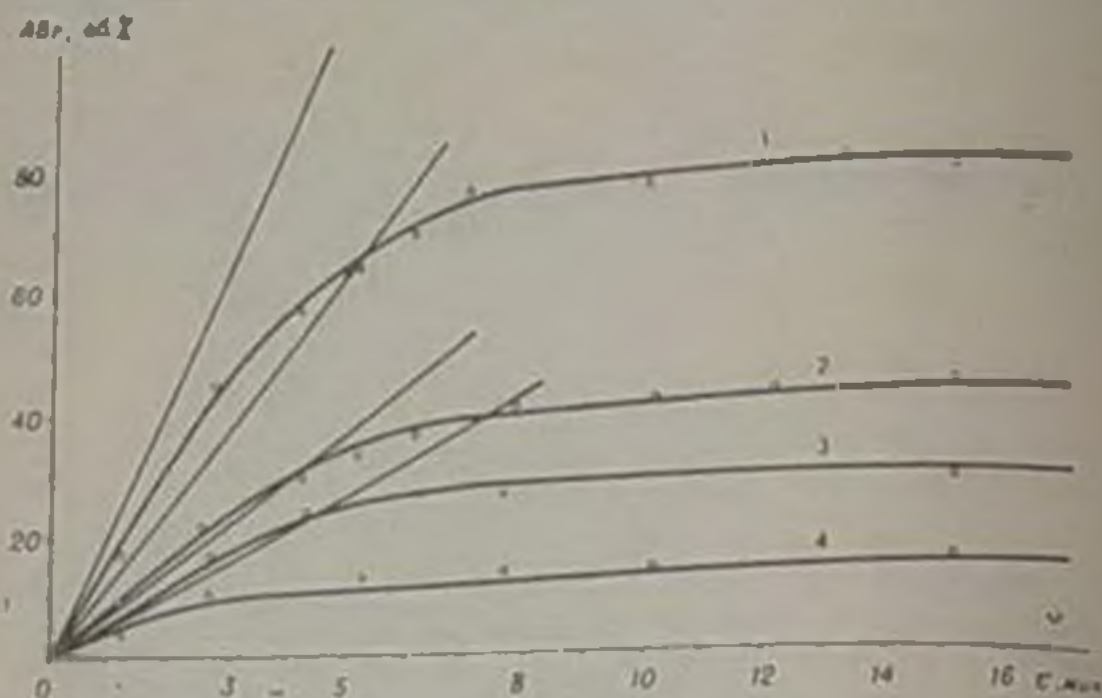


Рис. 4. Кинетические кривые обмена бромистого аллила при различных начальных концентрациях бромистого сероводородной кислоты: 1 — 7,15, 2 — 3,57, 3 — 1,78, 4 — 0,89 моля/л.

ԱՎԷԼԱՆՈՑՆԵՐՆԵՐՈՒՄ ԶԱՌԳՆԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻՓ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԻՆԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Հ. Ռ. ՄԱՐԻԱԴԻԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ և Շ. Շ. ԲԱԴԱԼԻԱՆ

Ուսումնասիրվում է ալիլհալոգենիդների ջրային լուծույթներում հալոգենի փոխանակման ուսեցիության կինետիկան։ Բացահայտվում է, որ Cu^+ և Cu^{2+} կատիոնները կատալիտիկ ազդեցություն են ցուցաբերում, իսկ Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} կատիոնները ազդեցություն չեն ցուցաբերում։

որ Cu^+ և Cu^{2+} համատարապես կատալիզում են նաև հակադարձ ուսեցիան՝

$$\text{AX}_1 + \text{X}_2 \xrightleftharpoons[\text{Cu}^{2+}]{\text{Cu}^+} \text{AX}_2 + \text{X}_1$$
 Հաստատվում է, որ կատալիզատորը իջեցնում է փոխանակման ուսեցիայի ազդեցման էֆեկտիվ էներգիան։

THE KINETICS OF CATALYTIC EXCHANGE OF HALOGEN IN ALLYL HALOIDS

H. O. MOURADIAN, N. M. MORLIAN, N. M. BEYLERIAN and Sh. H. BADALIAN

The kinetics of catalytic halogen exchange in allyl haloids in water solutions has been studied.

It has been shown that Cu^+ and Cu^{2+} ions act as catalysts, while Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} and Zn^{2+} ions are inactive

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Pinksterlin, Ber., 42, 1828 (1910).
2. А. Г. Мухомов, И. М. Морав, С. М. Габриэлян, Ш. О. Бадоян, ЖОрХ, 16, 1123 (1974).
3. А. Г. Мухомов, С. М. Габриэлян, И. М. Морав, Акт. конф. СССР ЖОТТГ, Тбилиси, 1972, № 27, 1972.
4. Словарь при спел. ИЛ, 1, 48 (1919).
5. Ю. А. Трейер, Р. М. Фабр, С. С. Словар, ЖОрХ, 34, 478 (1964).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.562

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ $-10, 35^\circ$

Р. С. МХИТАРЯН, Р. Д. ЯРЦЕВА и А. А. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 IV 1973

Методом растворимости изучена система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $-10, 35^\circ$ в области кристаллизации аммиаатов. Показано, что снижение температуры способствует образованию более богатых аммиаком соединений и уменьшению растворимости. Проведено термографическое исследование выделенных соединений.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 4.

В литературе имеется ряд работ по исследованию растворимости солей Zn , Cd , Cu в водно-аммиачных растворах [1—4].

В настоящей работе исследована система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $-10, 35^\circ$ в области кристаллизации аммиаатов. Нами рассмотрены лишь процессы, которые могут быть количественно или качественно охарактеризованы, исходя из концентрации составляющих систему компонентов.

Цель исследования—определение состава кристаллизующихся аммиаатов, условий их существования в водно-аммиачных растворах, изменения растворимости в зависимости от концентрации аммиака в равновесной жидкой фазе и температуры, а также термических свойств полученных аммиаатов. Реакция между аммиаком и нитратом меди в водной среде изучалась методом изотермической растворимости. Для получения аммиаатов действовали газообразным аммиаком на растворы нитрата меди различной концентрации. При малых концентрациях аммиака в жидкой фазе идет реакция обмена, сопровождающаяся выпадением различных гидроокисных осадков, содержащих аммиак. После определенной концентрации аммиака в жидкой фазе эти осадки растворяются с образованием раствора темно-синего цвета. Дальнейшее повышение концентрации аммиака приводит к кристаллизации или высаливанию аммиаатов. Область кристаллизации аммиаатов рассматривалась в качестве трехкомпонентной системы. Для исследования применялся $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Приготовленные смеси выдерживались в закрытых сосудах в термостате 3—4 часа с перемешиванием через каждые 15—20 мин. Твердая фаза отделялась от жидкой по [2]. Медь опре-

делялась йодометрически, аммиак—прямым титрованием серной кислотой.

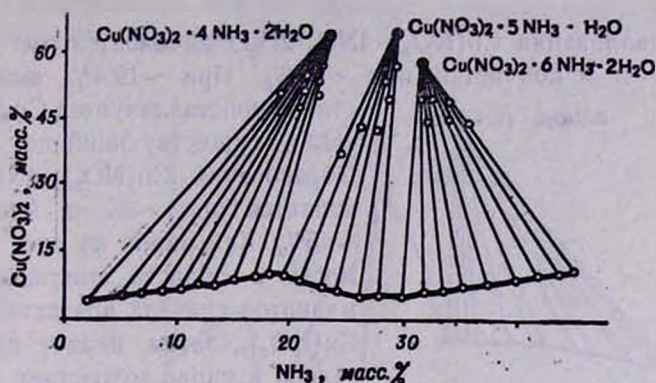


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при -10° в области кристаллизации аммиакатов.

Таблица 1
Растворимость в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при -10°
в области кристаллизации аммиакатов

Жидкая фаза, вес. %		Донная фаза, вес. %		Соединение
NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	
2,01	4,51	22,01	55,10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4,90	5,00	22,00	60,00	"
8,85	6,10	22,80	62,20	"
11,81	7,25	22,60	60,51	"
14,71	8,25	22,40	58,01	"
16,91	9,01	22,39	56,90	"
18,10	10,21	22,38	54,50	"
19,40	9,25	24,80	40,50	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20,80	8,75	26,60	48,00	"
23,90	7,25	28,01	55,00	"
26,10	4,90	28,20	52,50	"
28,01	4,50	28,80	58,01	"
29,90	5,01	31,20	52,50	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
31,81	6,02	31,41	50,50	"
35,20	7,02	31,60	53,50	"
37,50	8,25	32,01	52,50	"
41,80	9,51	32,01	53,99	"
43,70	10,03	33,60	51,00	"
45,10	11,00	34,01	48,75	"

Экспериментальные данные, полученные при исследовании растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ (табл. 1, рис. 1), показывают,

что при -10° в области кристаллизации аммиакатов образуются три соединения: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллизация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается при содержании аммиака ~ 2 и кончается при $\sim 18\%$. При $\sim 19,4\%$ аммиака из раствора кристаллизуется $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, существующий до $\sim 28\%$ NH_3 . Образование $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается при ~ 30 и кончается при $\sim 45\%$. Как видно из рис. 1, растворимость в области кристаллизации аммиакатов сначала возрастает до $\sim 10\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, затем падает до минимума ($4,5\%$) и снова возрастает до $\sim 11\%$.

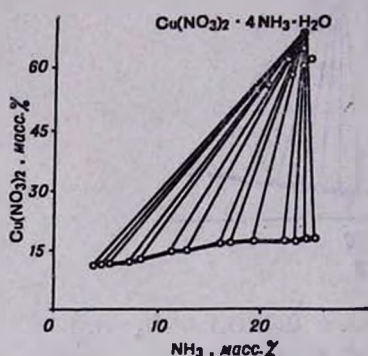


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 35° в области кристаллизации аммиакатов.

Данные по растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ в области кристаллизации аммиакатов при 35° указывают на образование $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2
Растворимость в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 35°
в области кристаллизации аммиакатов

Жидкая фаза, вес. %		Донная фаза, вес. %		Соединение
NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NH_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	
3,8	10,4	24,6	67,3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4,4	11,1	23,0	62,7	"
5,2	11,4	20,3	54,9	"
7,2	11,4	24,2	65,2	"
8,3	11,8	24,0	64,5	"
11,4	14,0	23,4	62,9	"
12,7	14,6	23,6	62,5	"
16,2	15,4	23,5	60,4	"
17,2	15,5	24,4	66,5	"
19,4	16,5	24,3	65,0	"
22,7	16,1	24,4	62,0	"
23,7	16,2	24,6	64,0	"
24,8	17,0	24,7	62,8	"
25,7	18,0	24,8	62,4	"

Кристаллизация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ начинается при содержании в растворе 4% аммиака и кончается при 26% . Растворимость сравни-

тельно выше, чем при -10° . Следует отметить, что данная система изучена нами также при 25° , полученные результаты совпадают с литературными [1]. Растворимость при 25° занимает промежуточное положение между растворимостями при -10 и 35° .

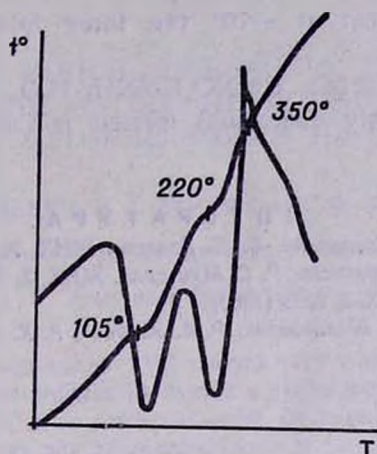


Рис. 3. Термограмма $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Проведено термографическое исследование выделенных соединений. Соединения с повышенным содержанием аммиака при нагревании до комнатной температуры переходят в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На термограмме $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) имеются два эндотермических (105 и 220°) и один экзотермический (350°) эффекты. Результаты расшифровки термических эффектов показали, что при 105° происходит удаление одной молекулы воды и 1,5 молекулы аммиака. Цвет аммиаката при этом переходит от темно-синего в светло-синий.

При 220° вещество плавится с выделением 0,5 моля аммиака и образованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Среди аммиакатов солей меди только диамин-нитрат плавится без разложения. Третий и последующие эффекты, по-видимому, соответствуют разложению диамина с образованием окиси меди, сопровождающемуся окислительно-восстановительным процессом.

ՀԱՌՑԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$
ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ -10 և 35°

Ռ. Ս. ՄԵԼԻՍՅԱՆ, Ռ. Դ. ՅԱՐՑԵՎԱ և Ա. Ա. ՀԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմը -10 և 35° և ցույց է տրված, որ -10° -ում առաջանում է երեք միացություն՝ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, իսկ 35° -ում մեկ միացություն՝ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Կատարված է անշտոված միացությունների թերմիկ ուսումնասիրություն:

SOLUBILITY STUDIES OF THE SYSTEM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$
AT -10 AND 35°C

R. S. MCHITARIAN, R. D. YARCEVA and A. A. SHAHNAZARIAN

It is shown that at -10° the three following compounds are formed.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ while at 35° —the only compound formed is $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 2, 1086 (1957).
2. Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, Р. С. Мхитарян, ЖНХ, 3, 464 (1958); А. К. Киракосян, А. А. Елисеев, ЖНХ, 5, 2095 (1960).
4. Р. С. Мхитарян, А. А. Шахназарян, Р. А. Закарян, Р. Х. Адамян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 75 (1971).

РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СЕЛЕНА (IV), ТЕЛЛУРА (IV)
И ЗОЛОТА (III) МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И
ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Р. Т. ЕГИКЯН и Л. Ф. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 1975

Изучено поведение ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) методами хроматографии и электрохроматографии на бумаге в растворах уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот и их натриевых солей. Определены подвижности исследуемых ионов при оптимальных для разделения составах и концентрациях электролитов. Предложено несколько вариантов разделения микрограммовых количеств ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III).

Рис. 1, табл. 5, библиограф. ссылок 7.

Растворы уксусной кислоты нашли широкое применение в методах хроматографии на бумаге, в тонком слое и в качестве электролита в электрохроматографии. Заметно реже для тех же целей применяются растворы хлорпроизводных уксусной кислоты. Уксусная ($K=1,8 \cdot 10^{-5}$), монохлоруксусная ($K=1,4 \cdot 10^{-3}$), трихлоруксусная ($K=1,3 \cdot 10^{-1}$) кислоты и их соли в качестве подвижной фазы или электролита имеют некоторые преимущества перед минеральными кислотами: они равномерно перемещаются по бумаге, не требуется введения органического растворителя, их удобно применять в качестве электролитов в электрохроматографическом методе.

В [1] изучены разделение и идентификация микрограммовых количеств ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) методами хроматографии на незакрепленном тонком слое окиси алюминия с использованием в качестве подвижной фазы смесей уксусно- и солянокислых растворов некоторых одноатомных алифатических спиртов.

Целью данной работы является выяснение бумажно- и электрохроматографического поведения микрограммовых количеств ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) в растворах уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот и их солей для установления оптимальных условий разделения.

Экспериментальная часть

Растворы ионов Se (IV), Te (IV), приготовленные из Na_2SeO_3 и Na_2TeO_3 , а Au (III) из $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ путем растворения в 0,1 н соляной кислоте, содержали по 2 мкг/мл элементов селена, теллура и золота.

Подвижные фазы и электролиты—водные растворы уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот и их натриевых солей.

Носитель. Бумага для хроматографии и электрофореза марки «С» производства Ленинградской бумажной фабрики им. Володарского. Размер листов бумаги 12×35 см. Для электрохроматографии применяли бумагу размером 8×24 см, а для высоковольтной электрохроматографии (1000 в)— 10×46 см.

Проявитель—10% раствор SnCl_2 в 3 н соляной кислоте.

Приборы. Камера для нисходящей хроматографии на бумаге. Электрофоретическая обычная схема и прибор ЭФПБ-1 для высоковольтного электрофореза.

Методика хроматографии и электрохроматографии на бумаге приведена в [2—5].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Хроматография на бумаге. Данные зависимости R_f ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации подвижной фазы (табл. 1, рис.) показывают, что ионы Se (IV) независимо от природы применяемой подвижной фазы и ее концентрации перемещаются почти с фронтом, их $R_f > 0,90$. Большая подвижность указанных ионов объясняется тем, что в применяемых растворах они заряжены отрицательно и плохо поглощаются бумагой, обладающей катионообменным характером слабокислотного типа. Ионы же Te (IV) и Au (III), хорошо сорбируемые на бумаге, количественно отделяются от ионов Se (IV) в широких интервалах концентраций в вышеупомянутых подвижных фазах.

С повышением концентрации кислоты в ряду CH_3COOH , CH_2ClCOOH и CCl_3COOH диффузионная зона ионов Te (IV) сокращается и в трихлоруксусной кислоте с концентрацией выше 0,01 М приобретает компактную круглую форму (рис.). В растворах же солей уксуснокислого и монохлоруксуснокислого натрия зоны ионов имеют диффузионный характер. Такое поведение ионов Te (IV) на бумаге объясняется высокой сорбцией и катионным характером в указанных растворах.

Бумажнохроматографическое поведение ионов Au (III) похоже на поведение ионов Te (IV). Почти во всех случаях зоны его ионов на бумаге имеют диффузионный характер, что объясняется гидролизом, а затем восстановлением их на бумаге до металлического состояния.

О возможностях количественного разделения смесей отдельных пар ионов говорят данные табл. 2.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации и природы подвижной фазы (метод хроматографии на бумаге)

Подвижная фаза	Концентрация, моль/л	pH	R_f			Подвижная фаза	Концентрация, моль/л	K_f		
			Se (IV)	Te (IV)	Au (III)			Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
CH ₃ COOH	0,0001	4,20	0,97	0,11—0,48	0—0,41	CH ₃ COONa	0,0001	0,96	0—0,56	0—0,51
	0,001	3,95	0,95	0—0,47	0—0,39		0,001	0,96	0—0,60	0—0,63
	0,01	3,85	0,92	0,11—0,48	0—0,44		0,01	0,96	0—0,56	0—0,42
	0,05	2,95	0,92	0,04—0,53	0—0,46		0,05	0,95	0—0,50	0—0,45
	0,10	2,75	0,95	0,03—0,49	0—0,40		0,10	0,94	0—0,50	0—0,49
	0,25	2,45	0,91	0,15—0,51	0—0,59		0,25	0,90	0—0,50	0—0,45
CH ₂ ClCOOH	0,0001	3,50	0,98	0,01—0,55	0,01—0,55	CH ₂ ClCOONa	0,0001	0,94	0,06—0,43	0—0,26
	0,001	2,95	0,95	0,03—0,56	0,03—0,57		0,001	0,96	0,07—0,49	0—0,20
	0,01	2,40	0,96	0,23—0,61	0,02—0,56		0,01	0,96	0,08—0,48	0—0,22
	0,05	1,95	0,95	0,66	0—0,63		0,05	0,95	0,06—0,49	0—0,21
	0,10	1,95	0,95	0,72	0—0,74		0,10	0,94	0,02—0,46	0—0,21
	0,25	1,50	0,94	0,82	0—0,79		0,25	0,94	0,12—0,54	0—0,18
							0,50	0,94	0,12—0,61	0—0,22
							2,00	0,98	0,63—0,88	0—0,27

Электрохроматография на бумаге. Ионы Se (IV) вследствие плохой сорбции на бумаге в большинстве апробированных электролитов быстрее остальных ионов продвигаются в электрофоретическом поле (табл. 3).

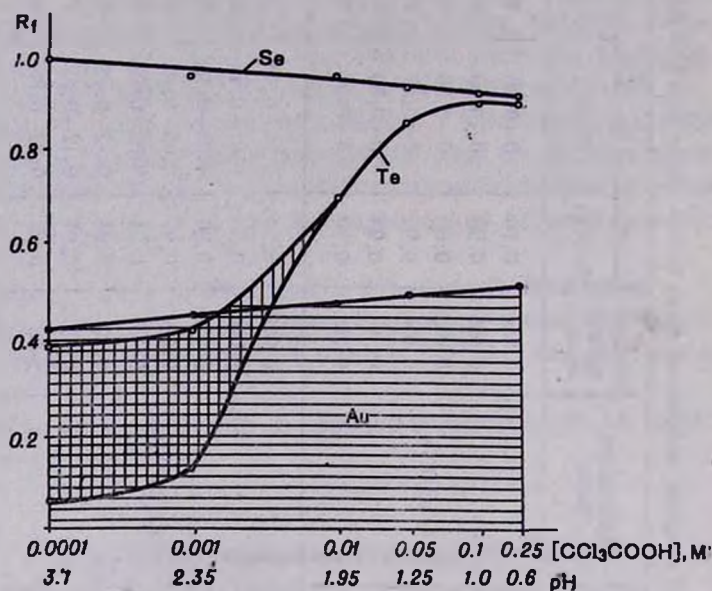


Рис. 2. Зависимость R_f ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации раствора трихлоруксусной кислоты.

При низкой концентрации этих растворов можно селективно разделить ионы Se (IV) от Te (IV) и Au (III).

Таблица 2
Разделение ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) методом хроматографии на бумаге

Подвижная фаза	Концентрация, моль/л	Разделяемые пары элементов	Степень разделения, S [6]	$\Delta R_f \cdot 100$
$\text{CH}_2\text{ClCOONa}$	2,0	Te/Se	17,5	24
		Au/Se	135,0	71
		Au/Te	7,7	47
CCl_3COOH	0,01	Te/Se	7,3	25
		Au/Se	19,5	47
		Au/Te	26,6	23
	0,05	Te/Se	2,3	7
		Au/Se	13,5	44
		Au/Te	6,0	37

Таблица 3

Зависимость пройденного пути ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации растворов уксусной, монохлоруксусной кислот и их солей (метод электрохроматографии на бумаге)

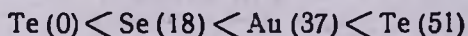
Электролит	Концентрация, моль/л	Пройденный путь ионов, мм		
		Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
CH ₃ COOH	0,0001	35	—(0—18)	0—48
	0,001	31	—(0—15)	0—45
	0,01	35	—(0—33)	0—33
	0,05	52	—(0—23)	0—35
	0,10	50	—(0—30)	0—33
	0,25	65	—(0—27)	0—42
	1,30	18	0; 51	37
CH ₂ ClCOOH	0,0001	72	—(0—29)	0—56
	0,001	66	—(0—35)	0—57
	0,01	27	—(0—57)	0—61
	0,05	20	—40	0—34
	0,10	21	—46	0—50
	0,25	14	—31	0—46
CH ₃ COONa	0,0001	80	—(0—16)	0—61
	0,001	100	0	0—61
	0,01	86	0	0—73
	0,05	70	0	0—46
	0,10	35	0	0—31
	0,25	18	0	0—19
CH ₂ ClCOONa	0,0001	66	—(0—7)	0—17
	0,001	62	0	0—37
	0,01	54	0	0—39
	0,05	50	0	0—31
	0,10	52	0	0—18
	0,25	57	0	0—20

Примечание: знаком минус обозначаются случаи, когда ионы перемещаются к катоду.

В растворах же трихлоруксусной кислоты подвижность ионов Se (IV) наименьшая (табл. 4).

Ионы Au (III) в апробированных электролитах всегда имеют отрицательный заряд, а зона их имеет диффузионный характер, начиная со стартовой линии (табл. 3 и 4). Ионы же Te (IV) в растворах этих электролитов в основном мигрируют к катоду или же, не обладая зарядом, остаются на месте нанесения.

Интересно отметить, что в 1,3 М растворах уксусной кислоты (рН 2) ионы Te (IV) находятся в двух различных состояниях, одно из которых, не имея заряда, остается на месте нанесения, а другое продвигается к аноду и может быть использовано для количественного разделения всех трех ионов. В анодном поле ионы располагаются в ряд



(в скобках дается пройденный путь ионов, мм).

Таблица 4

Зависимость пройденного пути ионов Se (IV),
Te (IV) и Au (III) от концентрации раствора
трихлоруксусной кислоты
(метод электрохроматографии на бумаге)

(CCl ₃ COOH), моль/л	Пройденный путь ионов, мм		
	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
0,0001	34	— (0—15)	0—21
0,001	0	— (14—45)	0—44
0,01	0	— (22—53)	0—42
0,05	0	—23	0—23
0,10	0	—14	0—22
0,25	7	0	0—17

Таблица 5

Подвижность ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) методом электрохроматографии
на бумаге

Электролит	Концен- трация, моль/л	Пройден- ный путь H ₂ O ₂ , мм	R _f H ₂ O ₂	Подвижность ионов, $\frac{\text{мм}^2}{\text{с} \cdot \text{мин}} \cdot 100$		
				Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
CH ₃ COOH	1,3	0	0,75	10,44	30,96	23,76
CCl ₃ COOH	0,01	10	0,96	0	18,90	34,53
CCl ₃ COOH	0,05	0	0,98	0	11,91	20,95

Примечание: Пройденный путь ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) приводится в табл. 3 и 4, а R_f — на рис. и в табл. 1.

Не исключается возможность разделения смеси отдельных пар ионов. Как видно из данных табл. 3 и 4, в растворах натриевых солей уксусной и монохлоруксусной кислот в широком интервале концентраций ионы Se (IV) разделяются от ионов Te (IV) и Au (III). В растворах же 0,05—0,25 М монохлоруксусной и 0,001—0,1 М трихлоруксусной кислот осуществлено разделение ионов Te (IV) от ионов Se (IV) и Au (III).

Определение подвижности ионов. Подвижность является сложной функцией состава и размеров ионов, а также состава и состояния ионов растворов. По данным исследования поведения ионов при хроматографии и электрохроматографии на бумаге нами вычислены подвижность ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) при определенных составах и концентрациях подвижной фазы и электролита согласно формуле

$$u_0 = \frac{l_e/R_f - l'_e/R'_f}{\tau \cdot E} \cdot L$$

где u_0 — подвижность иона, т. е. средняя скорость, которую приобретает любой ион данного вида по отношению к окружающим частицам, если на него действует электрическое поле напряженностью 1 в/см, в то время как окружающие частицы не испытывают действия каких-либо внешних сил [7]; I_s и I'_e — наблюдаемые на опыте величины миграции исследуемого иона и недиссоциирующего вещества, перекиси водорода; R_i и R'_i — поправки на адсорбцию исследуемого иона и перекиси водорода; L — фактор извилистости, равный 0,7; τ — время, мин.; E — градиент потенциала электрического поля, равный 2,66 в/мм.

В табл. 5 приводятся подвижности исследуемых ионов при наиболее оптимальных для разделения составах и концентрациях электролитов. Данные табл. 5 показывают, что в растворе CH_3COOH по подвижности ионы располагаются в ряд: $\text{Te (IV)} > \text{Au (III)} > \text{Se (IV)}$, а в растворе CCl_3COOH — $\text{Au (III)} > \text{Te (IV)} > \text{Se (IV)}$.

ՍԵԼԵՆԻ (IV), ՏԵԼՈՒՐԻ (IV) ԵՎ ՈՍԿՈՒ (III) ԻՈՆՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ
ՔՐՈՄՄԱՏԱԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՔՐՈՄՄԱՏԱԳՐԱՖԻԱԿԱՆ
ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ ԹՂԹԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ, Ռ. Տ. ԵԳԻԿՅԱՆ Ե Լ. Ֆ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Քաղախաթթվի, մոնոքլորքաղախաթթվի, տրիքլորքաղախաթթվի և նրանց նատրիումական աղերի լուծույթներում ուսումնասիրված է սելենի (IV), տելուրի (IV) և ոսկու (III) իոնների վարքը քրոմատագրաֆիական և էլեկտրաքրոմատագրաֆիական մեթոդներով թղթի վրա: Հաշված է հետազոտվող իոնների շարժականությունը բաժանման համար համեմատաբար օպտիմալ լուծույթներում: Առաջարկված են մի քանի տարբերակներ սելենի (IV), տելուրի (IV) և ոսկու (III) իոնների միկրոգրամային քանակների բաժանման համար:

SEPARATION OF SELENIUM(IV), TELLURIUM(IV) AND GOLD(III) BY PAPER CHROMATOGRAPHIC AND ELECTROCHROMATOGRAPHIC METHODS

D. S. GAIBAKIAN, R. T. YEGHIKIAN and L. F. MKHITARIAN

Studies on the behaviour of selenium(IV), tellurium(IV) and gold(III) have been carried out in presence of acetic, monochloroacetic and trichloroacetic acids and their sodium salts by methods of chromatography and electrochromatography on paper. Several methods have been proposed for separation of microgram amounts of Se(IV), Te(IV) and Au(III).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егилян. Молодой научный работник ЕГУ, № 2 (12), 129 (1970).
2. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егилян, Уч. зап. ЕГУ, Естеств. науки, № 1, 53 (1973).
3. Р. Т. Егилян, Д. С. Гайбалян, Арм. хим. ж., 26, 909 (1973).
4. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егилян, Арм. хим. ж., 27, 474 (1974).
5. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егилян, Арм. хим. ж., 25, 817 (1972).
6. Г. М. Варшал, В. А. Сычова, Л. С. Шулик, ЖАХ, 25, 2177 (1970).
7. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях, под ред. В. П. Шведова, Атомиздат, М., 1971.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVII. ПОВЕДЕНИЕ АМБИДЕНТНОГО ВИНИЛАЛЛЕНОВОГО КАРБАНИОНА
 В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ

М. Г. ВОСКАНЯН, А. А. ПАШАЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1975

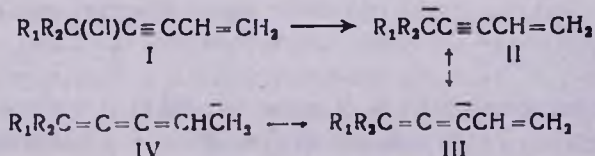
Исследованы реакции реагентов Гриньяра на основе винилэтинилкарбинилгалогенидов с различными электрофилами. Установлено, что в зависимости от природы последних наряду с винилпропаргильными соединениями выделяются производные либо винилаллена, либо бутатриена.

Табл. 3. библиографические ссылки 6.

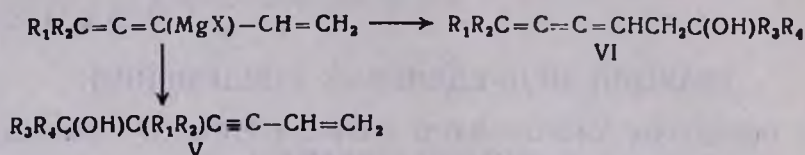
Известно, что при получении и превращениях ряда металлоорганических соединений наблюдаются перегруппировки, циклизация-дециклизация [1]. В этом отношении интересно было проследить поведение реагентов Гриньяра, полученных на основе винилэтинилкарбинилгалогенидов в реакциях с типичными электрофилами.

Исследования показали, что винилацетиленовые галогениды I в обычных условиях реакции Гриньяра в эфире не взаимодействуют с магнием. Реакция гладко протекает в тетрагидрофуране, а еще лучше в смеси равных количеств тетрагидрофурана и диэтилового эфира с применением в качестве активатора кристаллического иода или иодной ртути. Полученные при этом комплексы Гриньяра имеют винилалленовую структуру III вместо ожидаемой винилпропаргильной (по ИКС).

Алленовое строение металлического производного винилпропаргильного галогенида, по всей вероятности, обусловлено его большей термодинамической стабильностью по сравнению с амбидентными винилпропаргильным (II) и пентатриеновым (IV) аналогами вследствие лучшей делокализации карбанионного заряда.



Оказалось, что полученный реактив Гриньяра (III) реагирует с электрофилами неоднозначно, образуя с некоторыми из них смеси продуктов винилпропаргильного и бутатриенового, с другими—винилпропаргильного и винилалленового строения. Так было показано, что взаимодействие III с карбонильными соединениями протекает с переносом реакционного центра с образованием смеси винилпропаргильных (V) и бутатриеновых (VI) карбинолов.

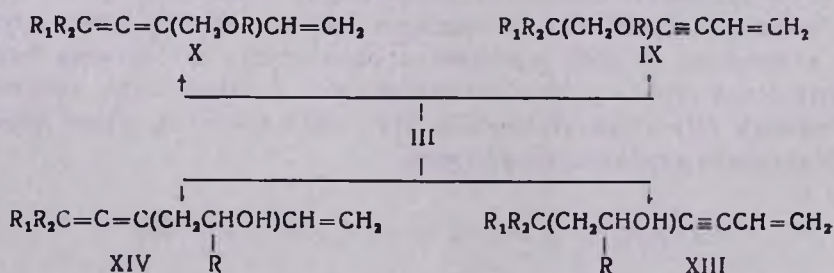


В ИК спектрах V присутствуют частоты, характерные для тройной связи ($2210-2230\text{ см}^{-1}$), незамещенного винила ($3096, 1616, 933, 981\text{ см}^{-1}$) и гидроксила ($3310-3435\text{ см}^{-1}$). ИК спектры бутатриеновых спиртов VI отличаются частотами при $2070, 1620, 1670, 1030, 1000$ (бутатриеновая группировка) и $3380-3485\text{ см}^{-1}$ (гидроксильная группа).

Продукты гидрирования как винилпропаргильных (V), так и кумуленовых спиртов (VI, $R_1, R_2, R_3, R_4=CH_3$)—2,3,3-триметил-2-гептанол (VII) и 2,7-диметил-2-октанол (VIII), оказались идентичными (по ГЖХ) со спиртами, полученными независимо из ацетона и соответствующего реактива Гриньяра.

Исследования показали, что увеличение размеров алкильных радикалов в карбонильных соединениях или винилацетиленовых галогенидах приводит к уменьшению выходов продуктов. По-видимому, это можно объяснить тем, что объемистые заместители затрудняют нуклеофильную атаку алкильных остатков реактива Гриньяра на углерод карбонила. Однако по совершенно непонятным причинам при переходе от третичных винилпропаргильных галогенидов ко вторичным и от кетонов к альдегидам также замечается уменьшение выходов винилпропаргилкарбинолов (табл. 1).

В реакцию были вовлечены также α -галогенэфиры и эпоксисоединения. Установлено, что α -хлорозэфиры приводят к образованию смеси винилацетиленовых эфиров IX и эфиров X алленовой структуры:



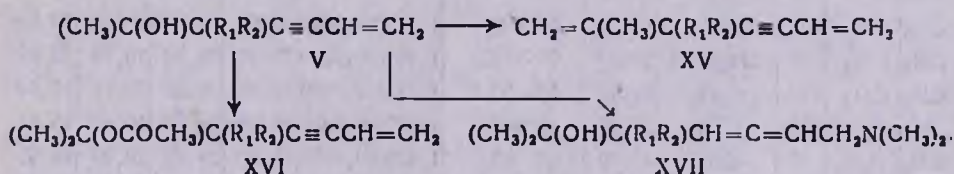
Строение соединений IX и X доказано ИКС и идентификацией по ГЖХ продуктов их гидрирования (сравнением с насыщенными эфирами).

ми XI и XII, синтезированными независимо из бутилхлорметилового эфира и соответствующего галогенида). При изучении состава гидрированной смеси эфиров по методу ГЖХ найдено, что соотношение IX к X составляет ~3:1. Как видно из табл. 3, общий выход продуктов не зависит от алкильного остатка α -хлорозэфира. При переходе от третичных винилпропаргильных магнийгалогенидов ко вторичным замечается уменьшение выходов продуктов.

Аналогично α -хлоралкиловым эфирам реагируют окиси этилена и пропилена с образованием смесей винилпропаргильного и алленового спиртов XIII и XIV в соотношении 2:1 (по ГЖХ).

Нам казалось целесообразным исследовать поведение синтезированных винилпропаргильных карбинолов в различных реакциях. Попытки получить из β -винилпропаргилкарбинолов V хлориды взаимодействием с тионилхлоридом, треххлористым фосфором в присутствии пиридина, с хлористым водородом в присутствии эквимольного количества хлористого кальция или с концентрированной хлористоводородной кислотой не увенчались успехом.

Во всех случаях вместо винилпропаргилхлоридов образовались продукты дегидрогалогенирования—винилаллилацетилены XV.



Последние получают также дегидратацией вышеуказанного карбинола серной кислотой.

Винилпропаргилкарбинолы с диметиламином образуют диметиламиноалленовые карбинолы XVII, с ангидридом уксусной кислоты—соответствующие ацетаты XVI.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометрах ИКС-14, 14А, UR-10, 20. Контроль за ходом процесса вели хроматографированием на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 200 см, наполненной хезасорбом АW, 15% апиезона-L и 6,5% твина-85. Температура разделения 130—150°, скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин. При расчете хроматограмм пользовались внутренними стандартами, а также методом относительных удерживаемых объемов.

Общее описание взаимодействия реактива Гриньяра III с карбонильными соединениями и хлорметиловыми эфирами. К смеси 0,1 г-ат магния, 0,12 г кристаллического иода и 10—15 мл тетрагидрофурана прикапывалось 2—3 г (от общего количества 0,1 моля) винилэтинилкар-

бинилгалогенида. После начального периода реакции добавлялась смесь 40 мл тетрагидрофурана и 40 мл диэтилового эфира и прикапывалась оставшая часть галогенида в течение 30 мин. Реакционная смесь перемешивалась 3—4 часа при 20°, затем охлаждалась до -10 — -15° и по каплям прибавлялось карбонильное соединение или α -хлорметилвый эфир. Через 3—4 часа проводился гидролиз насыщенным раствором хлористого аммония, содержимое колбы экстрагировалось эфиром и после отгонки растворителя остаток перегонялся в токе азота. Физико-химические константы полученных винилпропаргиловых (V), бутатриеновых спиртов (VI) и смеси эфиров ацетиленового и алленового строения (IX и X) приведены в табл. 1, 2 и 3, соответственно.

Таблица 1

Винилацетиленовые карбинолы V

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %			
								С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	61,25	48—50/1	1,4740	0,8600	78,87	78,95	10,38	10,52
CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	59,02	68—70/3	1,4810	0,9200	79,35	79,52	10,75	10,84
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	60,50	53—55/1	1,4750	0,8670	79,65	79,52	10,71	10,84
H	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	37,50	65—67/2	1,4720	0,8990	79,40	79,52	10,40	10,84
CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	45,80	51—53/3	1,4760	0,8820	78,40	78,95	10,30	10,52
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	60,72	56—58/3	1,4680	0,8500	79,40	79,52	10,50	10,84
CH ₃	CH ₃	пентаметиллен		43,40	98—100/1	1,5100	0,9600	80,95	81,24	10,80	10,41
H	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	45,00	120—122/5	1,4700	0,9000	80,05	80,00	11,05	11,11

Таблица 2

Бутатриеновые карбинолы VI

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %			
								С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	4	84—86/1	1,4850	0,8800	79,10	79,52	10,95	10,84
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3,8	90—92/4	1,4860	0,8980	79,10	78,95	10,48	10,52
CH ₃	CH ₃	пентаметиллен		9	110—112/1	1,5140	0,9700	81,65	81,24	10,85	10,41
CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	8	90—92/2	1,4760	0,9300	79,23	79,52	10,81	10,84
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	7	88—90/3	1,4880	0,8700	79,15	79,52	10,71	10,84
H	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	6	88—90/2	1,5000	0,8950	79,35	79,52	10,55	10,84

Таблица 3

Винилацетиленовые и винилалленовые эфиры IX и X

R	R ₁	R ₂	Выход, %	Соотношение ацетилен-/ал- лен.	Т. кип., °С/мм.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %			
								С		Н	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	49,50	3:1	58—59/15	1,4685	0,8524	77,85	78,26	10,09	10,15
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	CH ₃	50,50	2,5:1	62—64/13	1,4570	0,8285	79,60	79,51	10,66	10,84
C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	55,00	2,6:1	93—95/5	1,4550	0,8450	80,89	80,77	11,35	11,53
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	C ₂ H ₅	44,00	2,5:1	45—47/3	1,4610	0,8398	79,86	80,00	10,80	11,11
CH ₃	H	C ₂ H ₅	28,50	2,75:1	46—47/3	1,4680	0,8685	79,00	78,95	10,40	10,52
C ₆ H ₁₃	H	H	51,50	2,8:1	46—47/3	1,4400	0,8680	79,90	80,00	10,95	11,11
C ₆ H ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	57,00	2,8:1	108—110/2	1,4550	0,8880	80,80	81,08	11,85	11,71
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	55,00	3:1	50—52/1	1,4535	0,8750	79,80	80,00	11,20	11,11

Гидрирование 5,5,6-триметил-1-гептен-3-ин-6-ола. 1,3 г 5,5,6-триметил-1-гептен-3-ин-6-ола (R₁, R₂, R₃ и R₄=CH₃) гидрировалось в 8 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,9 г (66%) 2,3,3-триметилгептанола-2 (VII), т. кип. 87—88°/30 мм, n_D²⁰ 1,4280, d₄²⁰ 0,7960, MR_D 50,00, выч. 49,90. Найдено %: С 75,70; Н 13,8. C₁₀H₂₂O. Вычислено %: С 75,95; Н 13,92.

Гидрирование 2,7-диметилоктатриен-2,3,4-ола-7. Аналогично из 3 г 2,7-диметилоктатриен-2,3,4-ола-7 (VI, R₁, R₂, R₃ и R₄=CH₃) получено 2,5 г (80,3%) 2,7-диметилоктанола-2 (VIII), т. кип. 166—168°/680 мм, n_D²⁰ 1,4320, d₄²⁰ 0,8270 [2].

Гидрирование смеси IX и X (R₁ и R₂=CH₃, R=н-C₄H₉). Аналогично из 3 г смеси IX и X (R₁ и R₂=CH₃, R=н-C₄H₉) получено 2,5 г (83%) 1-бутоксн-2,2-диметилгексана (XI) и 2-метил-4-бутоксигексана (XII), т. кип. 90—93°/18 мм, n_D²⁰ 1,4180, d₄²⁰ 0,7910. Найдено %: С 77,14; Н 13,80. C₁₂H₂₆O. Вычислено %: С 77,42; Н 13,97.

Взаимодействие III с окисью этилена. Из 0,1 моля реактива Гриньяра и 0,1 моля окиси этилена выделено 40% смеси 3,3-диметил-6-гептен-4-ин-1-ола (XIII, R₁ и R₂=CH₃, R'=H) и 2-метил-4-(β-оксиэтил)-2,3,5-гексатриена (XIV, R₁ и R₂=CH₃, R'=H) в соотношении 2:1 (по ГЖХ), т. кип. 55—56°/1 мм, n_D²⁰ 1,4900, d₄²⁰ 0,9200. Найдено %: С 77,95; Н 10,01. C₉H₁₄O. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

Взаимодействие III с окисью пропиlena. Аналогично из 0,05 моля реактива Гриньяра, 0,05 моля окиси пропиlena выделено 44% смеси 4,4-диметил-7-октен-5-ин-2-ола (XIII, R₁, R₂ и R'=CH₃) и 2-метил-4-(β-окси-пропил)-2,3,5-гексатриена (XIV, R₁, R₂ и R'=CH₃), т. кип. 49—50°/1 мм, n_D²⁰ 1,4870, d₄²⁰ 0,8880. Найдено %: С 79,20; Н 10,67. C₁₀H₁₆O. Вычислено %: С 78,94; Н 10,52.

2,3,3-Триметилгептадиен-1,6-ин-4. а) К смеси 5,32 г (0,035 моля) 5,5,6-триметил-1-гептен-3-ин-6-ола (V, R₁, R₂, R₃ и R₄=CH₃) и 2,76 г

(0,035 моля) пиридина при -5° — -10° и энергичном перемешивании добавлялось 4,1 г (0,035 моля) хлористого тионила. Реакционная смесь нагревалась при 60° 2 часа. Затем добавлялось 20 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 2,2 г (43%) 2,3,3-триметилгептадиен-1,6-ина-4 (XV), т. кип. $43-45^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,8290, M_{RD} 45,49, выч. 45,44. Найдено %: С 89,33; Н 10,59. $C_{10}H_{14}$. Вычислено %: С 89,55; Н 10,45.

б) Смесь 7,2 г (0,047 моля) V и 10 г раствора 50% серной кислоты нагревалась при 75° 4 часа. После окончания реакции маслянистый слой отделялся и высушивался над $MgSO_4$. Получено 2,5 г (32%) XV, т. кип. $48-50^{\circ}/13$ мм; n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 0,8290.

2,3,3-Триметил-2-ацетоксигептен-6-ин-4. К смеси 4,5 г (0,044 моля) уксусного ангидрида и 0,2 г безводного хлористого цинка при сильном перемешивании прикапывалось в течение 10 мин. 4 г (0,026 моля) V. Температура реакционной смеси поддерживалась при $20-25^{\circ}$ скоростью подачи карбинола. После добавления всего количества реакционная смесь перемешивалась при 20° еще 3 часа. На следующий день продукт обрабатывался насыщенным раствором поваренной соли, выделившийся маслянистый слой отделялся, нейтрализовался содой, высушивался и дважды перегонялся в вакууме. Получено 2,5 г (49%) 2,3,3-триметил-2-ацетоксигептен-6-ина-4 (XVI), т. кип. $56-58^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 0,9252, M_{RD} 57,62, выч. 56,80. Найдено %: С 73,98; Н 9,50. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,27.

1-Диметиламино-5,6-триметилгептадиен-2,3-ол-6. Смесь 4,5 г (0,03 моля) 2,3,3-триметил-6-гептен-4-ин-2-ола и 13 г 35% водного раствора диметиламина (0,09 моля) нагревалась в запаянной ампуле при 105° 30 час. Раствор подкислялся соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались над сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Получено 2,5 г (43%) 1-диметиламино-5,6-триметил-2,3-гептадиенола-6 (XVII, R_1 и $R_2=CH_3$), т. кип. $95-97^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 0,9010, M_{RD} 61,87, выч. 62,15. Найдено %: С 73,90; Н 11,04; N 7,54. $C_{13}H_{23}ON$. Вычислено %: С 73,09; Н 11,67; N 7,10. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 1960, ν_{O-H} 3418—3282, ν_{C-O} 1164, 1065.

1-Диметиламино-6-метил-5-циклогексил-2,3-гептадиенол-6. Аналогично из 2 г (0,011 моля) 2-метил-3-циклогексил-6-гептен-4-ин-2-ола и 7 г (0,04 моля) 35% водного раствора диметиламина получено 1,2 г (45%) 1-диметиламино-6-метил-5-циклогексил-2,3-гептадиенола-6 (XVII, $R_1=R_2=$ пентаметилен), т. кип. $123-125^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 0,9980, M_{RD} 73,20, выч. 72,69. Найдено %: С 75,90; Н 10,90; N 5,80. $C_{15}H_{26}ON$. Вычислено %: С 76,22; Н 11,01; N 5,93. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 1950, ν_{O-H} 3365—3244, ν_{C-O} 1150, 1093, 1053.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

XXVII. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԲԻԴԵՆՏ ԿԱՐԲԱՆԻՈՆԻ ՎԱՐՔԸ ՑԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդները տետրահիդրոֆուրանում կամ տետրահիդրոֆուրանի և դիէթիլէթերի խառնուրդում փոխազդում են մազնեզիումի հետ, տալով արենային կառուցվածք ունեցող Գոմենյարի բեակտիվ, Պարզվել է, որ վերջինս տարբեր էլեկտրոֆիլների հետ փոխազդում է ոչ միակերպ, Ուսումնասիրված են նաև ստացված β -վինիլացետիլենային կարբինոլների մի շարք փոխարկումները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXVII. THE SUBSTITUTION REACTION OF AMBIDENT VINYLALLENIC CARBANIONS

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

The role of electrophilic reagents in the substitution reactions of ambident vinylallenic carbanions has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. Мир, М., 1967.
2. E. Kuss, Z. angew., 7, 372 (1955); [B. A., 50, 3028 (1956)].

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

XXVIII. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С БУТЕН-2-ИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Г. М. МКРЯН, С. М. ГАСПАРЯН, Л. В. ВАРТАНЯН и В. А. БАДАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 9 VII 1974

Установлено, что взаимодействие реактива Гриньяра с бутен-2-илалкиловыми эфирами протекает по радикальному механизму.

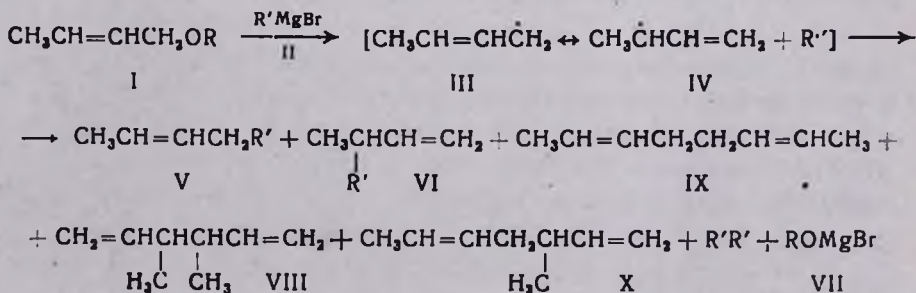
Библ. ссылок 8.

Ранее сообщалось [1,2], что при взаимодействии реактива Гриньяра с простыми эфирами, содержащими радикал с тройной связью в β,γ -положении, происходит замещение алкоксильной группы на алкильные радикалы реактива Гриньяра. Было установлено, что реакция носит радикальный характер.

В свете этих данных нас заинтересовало поведение простых эфиров с β,γ -двойной связью по отношению к реактиву Гриньяра. Хотя изучению этой реакции посвящено несколько работ, однако о ее механизме нет установленного мнения [3—5].

В настоящей работе приводятся данные, полученные при взаимодействии алкилмагнийбромидов с бутен-2-илалкиловыми эфирами.

Согласно радикальному механизму реакции [2], в данном случае должны иметь место следующие превращения:



Ia. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; 6. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_{11}$; IIa. $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; 6. $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$

Возможно также частичное образование продуктов диспропорционирования радикалов.

Отгон, полученный при взаимодействии 1-н-амилоксибутена-2 (Iб) с этилмагнийбромидом (IIа), согласно данным ГЖХ, кроме растворителя и следов непрореагировавшего исходного эфира, содержал 3-метилпентен-1 (Va), гексен-2 (VIa) и смесь VIII, IX, X, образующихся в результате рекомбинации радикалов III и IV.

Фракционированием отгона были выделены две смеси углеводородов—Va и VIa с выходом 50,5%, VIII, IX и X с выходом 16,5%, соответственно в процентном соотношении 58:42 и 21:30,5:48,5. Хроматограмма смеси веществ VIII—X совпала с хроматограммой аналогичной смеси, полученной действием магния на 1-хлорбутен-2 [6].

По-видимому, углеводороды VIII—X в последнем случае также образуются в результате радикальной реакции.

Взаимодействие Iб с IIа сопровождается выделением газообразных продуктов, ГЖХ анализ которых показал наличие этана, этилена и бутана в процентном соотношении 38:41:21. Обработкой остатка в реакционной колбе выделен амиловый спирт с выходом 78%.

При взаимодействии бутилмагнийбромида IIб с эфиром Ia в реакционной смеси наряду с углеводородами Vб, VIб и VIII—X установлено наличие продукта удвоения бутильных радикалов реактива Гриньяра—октана.

Экспериментальная часть

Идентификация и анализ продуктов реакции проводились на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, колонка апиезон-L, твин-80 7%, целит-545, газ-носитель—гелий, 35—40 мл/мин.

Взаимодействие этилмагнийбромида с 1-н-амилоксибутеном-2. К раствору этилмагнийбромида, полученного из 12 г магния и 55 г бромистого этила в 75 мл абс. диамилового эфира, при перемешивании по каплям прибавлено 42,6 г 1-н-амилоксибутена-2 (Iб). Смесь нагревалась при 110—120° до полного прекращения выделения газа (~12 час.). Получено 2,85 л (20°/680 мм) газообразных продуктов. Затем вертикальный холодильник был заменен нисходящим и продукты реакции отогнаны. Фракционированием отгона выделено 12,7 г (50,5%) смеси Va и VIa (58:42) с т. кип. 54—64°/680 мм, идентифицированных сравнением с эталонными 3-метилпентеном-1 [7] и гексеном-2 [8], соответственно. Выделено также 2,7 г (16,5%) смеси 3,4-диметилгексадиена-1,5 (VIII), октадиена-2,6 (IX) и 3-метилгептадиена-1,5 (X) с т. кип. 95—115°/680 мм. Согласно ГЖХ, смесь содержит углеводороды VIII, IX и X в процентном соотношении 21:30,5:48,5 и идентична с аналогичной смесью VIII, IX и X, полученной реакцией 1-хлорбутена-2 с магнием (см. ниже).

Анализ выделяющихся во время реакции газообразных продуктов на хроматографе «Цвет» (колонка лукоин М-500, твин-80, ПЭГ-400 на хромосорбе, газ-носитель—гелий, $V=30$ мл/мин, $T=19-22^\circ$) показал,

что они являются смесью этана, этилена и бутана в процентном соотношении 38:41:21, идентичных с эталонными углеводородами.

Обработкой оставшейся в реакционной колбе массы выделено 20,6 г (78%) амилового спирта с т. кип. 133—135°/680, n_D^{20} 1,4062.

Взаимодействие бутилмагнийбромида с 1-этоксипутеном-2. При взаимодействии IIб с Ia в условиях, аналогичных вышеуказанным, в хроматограмме отгона обнаружены соответствующие пики Vб, VIб, VIII, IX, X и октана. Углеводороды VIII, IX, X и октан идентифицированы сравнением с эталонными соединениями.

Взаимодействие 1-хлорбутена-2 с металлическим магнием. К 8 г магния в 50 мл кипящего сухого эфира в присутствии нескольких капель бромистого этила прикапано 27 г 1-хлорбутена-2. С смесь перемешивалась 5 час. Выделенный после обычной обработки органический слой (по ГЖХ) содержал смесь VIII, IX и X [6] в процентном соотношении 20,5:24,5:55. Перегонкой выделено 22 г (66%) смеси углеводородов VIII, IX, X с т. кип. 101—115°/680 мм.

ՀԱՊԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXVIII. ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎ ԵՎ ԱԿԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՅԵ ՌԵՍՈՐՏՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱԴԱԺՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ Գրինյարի ռեակտիվի և բուտեն-2-իլալկիլ եթերների փոխազդեցության ժամանակ գոյանում են բուտեն-2-իլ, երկր.-բուտեն-1-իլ և ալկիլ(Գրինյարի ռեագենտից առաջացած)ռադիկալների փոխարկումներից սպասվող բոլոր հնարավոր միացությունները:

THE CHEMISTRY OF ETHERS CONTAINING UNSATURATED GROUPS

XXVIII. STUDY OF GRIGNARD REACTION WITH BUTENE-2-YLALKYL ETHERS

G. M. MKRIAN, S. M. GASPARIAN, L. V. VARDANIAN and V. H. BADAJIAN

It has been shown that as a result of the Grignard reactions with butene-2-ylalkyl ethers all the possible recombination products of butene-2-yl, isomeric sec. Butene-1-yl and alkyl (from Grignard reagent) radicals are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 37 (1966); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 3, 808 (1967); Арм. хим. ж., 21, 124 (1968).

2. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОрХ, 6, 912 (1970); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, ЖОрХ, 8, 1397 (1972); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Доклады IV Всесоюзн. конференции по химии ацетиленов, I, 110 (1972).
3. A. Luttingerhaus, G. V. Saaf, K. Hanschild, Ber., 71, 1673 (1938); A. Luttingerhaus G. V. Saaf, E. Sucher, G. Borth, Ann. chim., 557, 46 (1947).
4. R. J. Miltzer, J. A. King, J. Am. Chem. Soc., 75, 1355 (1953).
5. C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 5408 (1953); C. M. Hill, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 77, 3889 (1955).
6. A. L. Hanne, H. Chanan, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 63, 3474 (1941).
7. M. H. Risseghem, Bull. soc. chim. Belg., 39, 349 (1930); [C. A., 24, 5716 (1930).
- 8 Вейганд-Хельгетаз, Методы эксперимента в орг. химии, М., 1969, стр. 672.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIX. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА В ЭТИНИЛАЛЛИЛЬНЫХ И АЛЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ НЕКОТОРЫМИ ПУКЛЕОФИЛАМИ

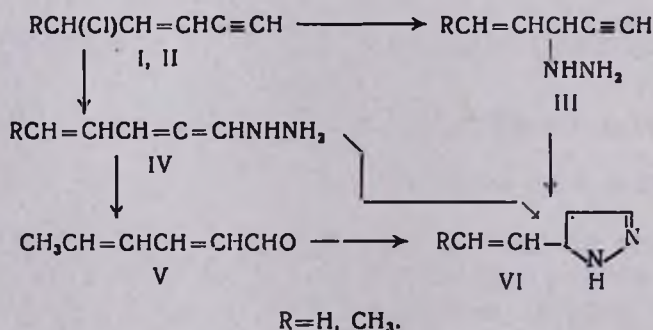
М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1975

Взаимодействие этинилаллилгалогенидов с гидразином приводит к производным пиразолина. Описывается синтез производных азот- и фосфорсодержащих алленов. Библ. ссылок 7.

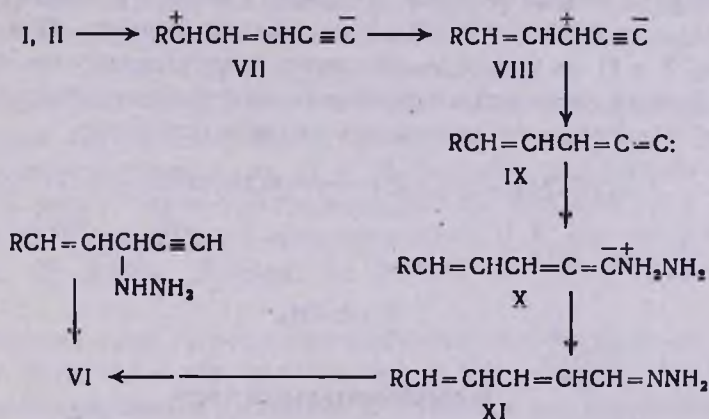
В одном из предыдущих сообщений показано, что в присутствии одноклористой меди некоторые алленовые и винилпропаргильные галогениды при взаимодействии с гидразином и его производными циклизуются в пиразолины [1]. В связи с этим казалось интересным исследовать поведение этинилаллилгалогенидов по отношению к указанным основаниям. В настоящей работе нами изучено взаимодействие гидразина с 1-хлор-2-пентен-4-ином (I) и 2-хлор-3-гексен-5-ином (II). Оказалось, что указанные соединения реагируют с образованием 5-винил(пропенил)пиразолинов (VI)



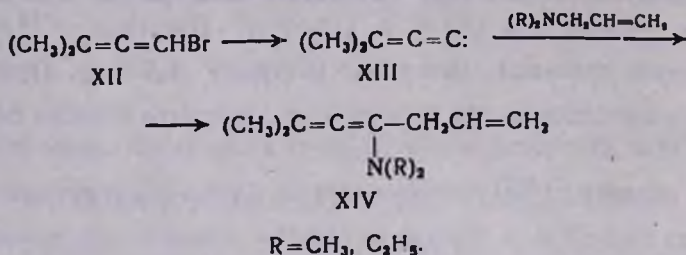
Строение пиразолинов VI подтверждено как данными ИК, ПМР спектров, так и встречным синтезом—получением 5-пропенилпиразолина из сорбинового альдегида и гидразина. В ИК спектрах VI (R=H) имеются полосы поглощения в областях 1640—1646 (кратная связь), 3280 (NH) и 1638, 3090, 940, 1006 см⁻¹ (незамещенный винил). В случае же VI (R=CH₃) имеется полоса *транс*-кратной связи при 986 см⁻¹. Спектры ПМР согласуются с приписываемым VI строением. Так, в соединении VI

($R=CH_3$) имеются сигналы протонов CH_3 -группы при 1,59 м. д. (дуплет), CH_2 -группы в цикле при 2,43 м. д. (триплет). Протонам $-CH=N-$ и $CH-N<$ -групп отвечают сигналы с центрами 6,5 м. д. (триплет) и 3,84 м. д., соответственно, при этом сигнал последнего протона размазан. Сигнал $-CH=CH-$ группы, вероятно, из-за наличия *цис-транс*-изомеров и наложения сигнала $>NH$ -группы имеет сложенный вид и разрешен в виде мультиплета $\delta=5,33$ м. д. Можно было предположить, что замещение галогена в ениновых галогенидах I, II гидразином протекает аномально с образованием неопределенных производных гидразина III или IV, которые в результате внутримолекулярной циклизации превращаются в пиразолины VI. Известно, что первичные амины с галогенидами указанного типа реагируют с аналогичным перемещением карбониевого центра [2], а пропаргилгидразины легко циклизуются в производные пиразолина [3]. Из нейтральной фракции был выделен и идентифицирован с известным образцом (по ГЖХ) сорбиновый альдегид V, что свидетельствует об атаке нуклеофила на конечный углеродный атом этинильной группировки с синхронным элиминированием галогена. Эти данные говорят в пользу вероятности предложенных схем образования пиразолинов из этинилаллильных галогенидов и гидразина.

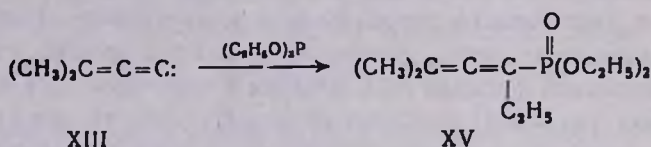
Полученные данные могут быть объяснены и тем, что в присутствии солей меди из этинилвинилгалогенидов I и II образуются бутадииенил-иденкарбены IX, которые с гидразином уже дают пиразолины по нижеприведенной схеме:



Такая интерпретация нам кажется более вероятной, т. к. на ее основе лучше объясняется каталитическая роль однохлористой меди. Кроме того, в настоящей работе специально показано, что алленовый галогенид XII в присутствии солей меди образует винилиденкарбен [4] XIII, легко внедряющийся по углерод-азотной связи диалкилаллиламина с образованием алленового амина XIV, идентифицированного сравнением с образцом, полученным ранее [5].

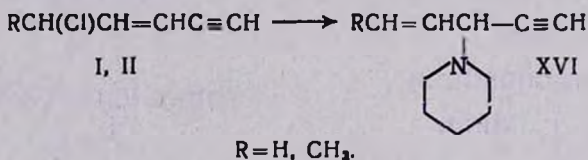


Далее показано, что процесс внедрения непредельного карбена имеет место и в случае триэтилфосфита. При этом были выделены производные алленилфосфоновой кислоты.



В ИК спектрах соединения XV присутствуют частоты поглощения для алленовой группировки при 1963 и $\text{P}=\text{O}$ связи при 1258 см^{-1} .

Исходя из вышеприведенных данных ранее изученной реакции II с иодистым магнием, приводящей к продукту с нуклеофилом у конечного углеродного атома этинильной группы [6], а также из результатов восстановительной дегалоконденсации винилпропаргилгалогенидов в присутствии вторичных аминов и однохлористой меди [7] можно было ожидать, что аналогичные реакции будут иметь место и при взаимодействии этинилаллилгалогенидов I и II со вторичными аминами. Однако оказалось, что I и II не только не образуют продуктов дегалоконденсации, но и не вступают в реакцию с одновременным участием этинильной группировки. Имеет место протекание реакции по схеме



Экспериментальная часть

При исследовании использовались ГЖХ и ИК спектроскопия с применением соединений, полученных встречным синтезом. Идентификация сорбинового альдегида проводилась на приборе «Хром-4» с катарометром, наполненным хезасорбом АW 0,250—0,360 с 15% апиезона и 6,5% твина, скорость газа-носителя (гелия)—40—60 мл/мин. Пиразолины идентифицированы на хроматографе ЛХМ-8М с пламенно-ионизационным детектором, наполненным целитом-545 (пористость 70—80) с 5% SE-301 и 5% полиэтиленгликоль адипата, скорость газа-носителя (гелия) 40—60 мл/мин. ИК спектры записаны на спектрофотометрах ИК-10

и ИКС-14А. Спектр ПМР соединения VI снят на приборе «Varian», рабочая частота 60 мГц, внутренний эталон ТМС, растворитель—четырёххлористый углерод.

5-Винил- Δ^2 -пиразолин. К смеси 12,5 г (0,25 моля) гидразингидрата, 0,2 г однохлористой меди, 0,2 г порошкообразной меди при перемешивании в течение 30 мин. прикапано 10,05 г (0,1 моля) 1-хлорпентен-2-ина-4 так, чтобы температура не превышала 35°. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 16 час., затем подкислялась соляной кислотой. Солянокислый раствор высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме в токе азота. Получено 2,5 г (26,1%) 5-винил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 62—63°/14 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9435. Найдено %: N 28,80. $C_5H_8N_2$. Вычислено %: N 29,16.

5-Пропенил- Δ^2 -пиразолин. Аналогично из 12,5 г (0,25 моля) гидразингидрата и 11,45 г (0,1 моля) 2-хлоргексен-3-ина-5 в присутствии 0,2 г однохлористой меди и 0,2 г порошкообразной меди получено 3,25 г (29,5%) 5-пропенил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 73—74°/12 мм, n_D^{20} 1,4935, d_4^{20} 0,9544. Найдено %: N 25,70. $C_6H_{10}N_2$. Вычислено %: N 25,45. Из нейтральных продуктов получено 0,8 г смеси веществ, содержащей, по данным ГЖХ, 63% сорбинового альдегида.

2-Метил-4-(N,N-диметиламино)-гептатриен-2,3,6. 2,3 г (0,06 г-ат) калия растворено в 30 мл триметилкарбинола. Избыток триметилкарбинола удален в вакууме. К полученной твердой массе добавлено 10 мл бензола, после чего смесь кипятилась 30 мин. Бензол удален в вакууме, к полученному трет. бутилату калия добавлено 8,5 г (0,1 моля) диметилаллиламина. К смеси при—10° по каплям прибавлено 7,35 г (0,05 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2. После обычной обработки получено 0,9 г (12%) 2-метил-4-(N,N-диметиламино)-гептатриена-2,3,6, с т. кип. 74—76°/13 мм, n_D^{20} 1,4895, т. пл. пикрата 131—132° [5].

2-Метил-4-(N,N-диэтиламино)-гептатриен-2,3,6. Аналогично в присутствии трет. бутилата калия, полученного из 3,7 г (0,95 г-ат) калия и 45 мл триметилкарбинола, из 23 г (0,23 моля) диэтилаллиламина и 14 г (0,095 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2 получено 2,8 г (16,6%) 2-метил-4-(N,N-диэтиламино)-гептатриена-2,3,6, с т. кип. 87—90°/16 мм, n_D^{20} 1,4892, d_4^{20} 0,8460. Найдено %: N 7,56. $C_{12}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,82.

Диэтиловый эфир (γ,γ -диметил- α -этил)алленилфосфиновой кислоты
а) К трет. бутилату калия, полученному из 2,99 г (0,076 г-ат) калия и 40 мл триметилкарбинола, добавлено 17 г (0,102 моля) триэтилфосфита и при—10° в течение часа прикапано 12,4 г (0,084 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2. Реакционная смесь перемешивалась при этой температуре еще 4 часа. На следующий день смесь фильтровалась и экстрагировалась петролевым эфиром, высушивалась над сульфатом магния. После удаления эфира получено 7,15 г (36,5%) диэтилового эфира (γ,γ -диметил- α -этил)алленилфосфоновой кислоты с т. кип. 106—109°/4 мм, n_D^{20} 1,4528, d_4^{20} 1,0074. Найдено %: P 12,85. $C_{11}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 13,36.

б) Смесь 11,85 г (0,61 моля) триэтилфосфита, 7,35 г (0,05 моля), 1-бром-3-метилбутадиена-1,2, 0,1 г порошкообразной меди, 0,1 г однохлористой меди нагревалась при энергичном перемешивании и 110—120° 6 час. После обработки получено 1,5 г (13%) диэтилового эфира (γ,γ-диметил-α-этил)алленилфосфоновой кислоты с т. кип. 103—105°/3 мм, n_D^{20} 1,4561, d_4^{20} 1,0085. Найдено %: P 13,50. $C_{11}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 13,36.

3-Пиперидинопентен-1-ин-4. Смесь 5,02 г (0,05 моля) транс-1-хлорпентен-2-ина-4, 0,1 г порошкообразной меди, 0,1 г однохлористой меди и 12,77 г (0,15 моля) пиперидина в 20 мл сухого эфира оставлена при комнатной температуре на 24 часа. После обычной обработки получено 5,5 г (73,8%) 3-пиперидинопентен-1-ина-4 с т. кип. 60—61°/4 мм, n_D^{20} 1,4912, d_4^{20} 0,9145. Найдено %: N 9,22. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: N 9,29. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-CH} 2112, 3280, ν_{C-CH_2} 1646, 3080, δ_{CH-CH} 981, 940.

4-Пиперидиногексен-2-ин-5. Смесь 5,73 г (0,05 моля) транс-2-хлоргексен-3-ина-5, 0,1 г порошкообразной меди, 0,1 г однохлористой меди и 12,77 г (0,15 моля) пиперидина в 20 мл сухого эфира оставлена при комнатной температуре на 24 часа. После обычной обработки получено 4,0 г (49,1%) 4-пиперидиногексен-2-ина-5 с т. кип. 58—60°/2 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 0,9021. Найдено %: N 8,53. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,58. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-CH} 2104, 3314, $\nu_{CH=CH_2}$ 1660, 3030, $\delta_{CH=CH_2}$ 960.

ՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXIX. Էթինիլալիլ- եվ ալենալի շաղկապման ռեակցիաների կատալիզի
հեղուկային մի շարք նոսրացումներով

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԽՈՒԴՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էթինիլալիլհալոգենիդների փոխազդումը հիդրազինի և պիրազոլինի հետ կատալիտիկ քանակներով պղնձի և պղնձի միարժեք աղի ներկայությամբ:

Պարզվել է, որ առաջինների փոխազդումը բերում է պիրազոլինների, իսկ վերջիններինը՝ անոմալ տեղակալված ածանցյալների առաջացման: Նկարագրված է նաև ազոտ և ֆոսֆոր պարունակող ալենալին ածանցյալների ստացման նոր եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXIX. THE CATALYTIC HALOGEN SUBSTITUTION BY NUCLEOPHILES
IN ETHYNYLLALLYL AND ALLENHALOGENIDES

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

It has been shown that the interaction of ethynylallylhalogenides with hydrazine leads to pyrazoline derivative formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, ХГС, 982, 1974.
2. E. R. H. Jones, R. N. Lacey, R. Smith, J. Chem. Soc., 1946, 940; R. Madronero, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1958, 3195.
3. Ю. П. Арцыбашева, А. П. Кочетков, Современные проблемы органической химии, Изд. ЛГУ, 1969, 241.
4. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 81, 2024 (1959); 83, 4990, 4997 (1961); J. Org. Chem., 29, 1311 (1964); S. R. Landor, P. F. Whiter, J. Chem. Soc., 1961, 5625.
5. Ф. С. Киноян, С. К. Пиренян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 24, 871 (1971).
6. J. P. Dulcere, M. L. Roumestant, J. Gore, Tetrahedron Letters, 1972, 4165.
7. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 852, 939 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІІІ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ХЛОР-2,4-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. КОЧАРЯН, О. А. АХИНЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1975

Изучено взаимодействие вторичных аминов с четвертичными аммониевыми солями, содержащими 3-хлор-2,4-алкадиенильную группу, приводящее к образованию соответствующих диалкил (3-хлор-2,4-алкадиенил) аминов.

Получены данные, свидетельствующие в пользу нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра.

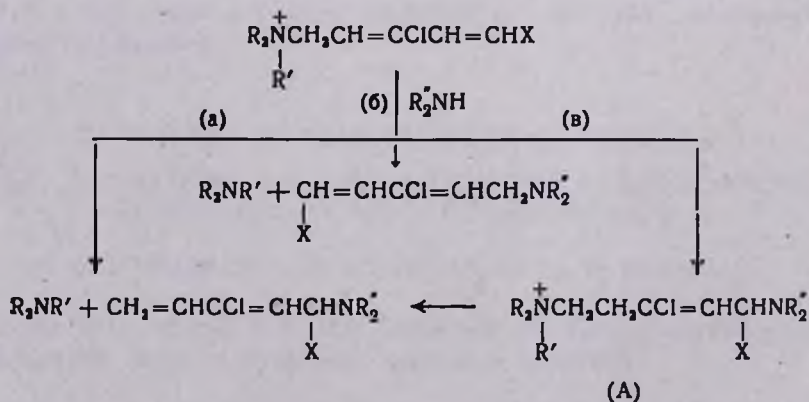
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами сообщалось [1,2], что в результате взаимодействия вторичных аминов с четвертичными аммониевыми солями, содержащими 4-пентен-2-инильную группу, образуются продукты 1,4-присоединения—1-триалкиламмоний-5-диалкиламино-2,3-пентадиены. Последние при нагревании со щелочью легко отщепляют третичный амин с образованием диалкил(4-пентен-2-инил) аминов.

Интересно было изучить поведение четвертичных аммониевых солей I—XI, содержащих 3-хлор-2,4-алкадиенильную группу, по отношению к вторичным аминам (табл. 1—3).

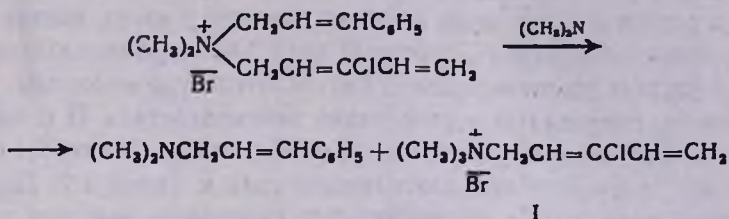
Как видно из данных таблиц, указанные соли при взаимодействии с диалкиламинами отщепляют триалкиламины с образованием продуктов алкилирования диалкиламинов.

Для образования последних теоретически возможны следующие пути:

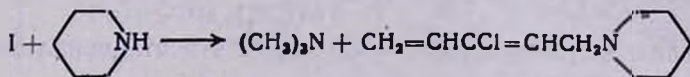


Согласно (а), имеет место нуклеофильное замещение с переносом реакционного центра на пятый углеродный атом, по (б)—обычное нуклеофильное замещение, по (в)—1,4-присоединение с последующим расщеплением образовавшейся аминоаммониевой соли.

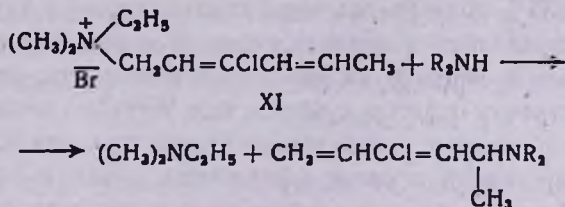
Направление (в), по-видимому, исключается, т. к. в ИК спектре продуктов реакции характерного поглощения продукта присоединения (А) не обнаружено. Против (в) свидетельствует также легко происходящая реакция замещения под действием триметиламина с образованием соли I,



строение которой установлено взаимодействием с пиперидином, приводящим к образованию 3-хлор-2,4-пентадиенилпиперидина и триметиламина.



Судить о направлениях (а) или (б) можно в случае соли XI, содержащей 3-хлор-2,4-гексадиенильную группу. Результаты взаимодействия этой соли со вторичными аминами показали, что она реагирует с переносом реакционного центра (табл. 3).



В ИК спектре найдены частоты, характерные для 3-хлор-2,4-пентадиенильной системы (1600, 1635—1640, 3095—3100 см^{-1}).

По-видимому, сравнительно низкий выход продуктов реакции (табл. 3) можно объяснить пространственным препятствием метильного заместителя в ω -положении 3-хлор-2,4-пентадиенильной группы.

Сказанное дает основание считать, что и в случае солей с 3-хлор-2,4-пентадиенильной группой реакция идет по (а), т. е. с переносом реакционного центра, поскольку стерические факторы для этих систем более благоприятны.

На примере солей II и XI нами изучена зависимость выходов продуктов реакции от природы вторичного амина, растворителя, соотношения реагентов. Выходы диалкил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аминов высокие,

за исключением тех случаев, когда в качестве вторичных аминов использованы метил-β-цианэтил- и дибутиламины (табл. 2).

В случае соли XI сильное влияние оказывают размеры алкильных групп вторичного амина. Так, при переходе от диметиламина к диэтиламину выход продукта реакции понижается с 50 до 9%. Согласно ГЖХ, количество продукта нормального замещения в смеси составляет 30%, в то время как в случае других диалкиламинов всего 2—5%.

Таким образом, взаимодействие солей II и XI со вторичными аминами позволяет на их базе получать диалкил(3-хлор-2,4-пентадиенил)-амины с различным составом алкильных групп у азота, синтез которых, за исключением диметил-, диэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аминов и 3-хлор-2,4-пентадиенилпиперидина [3,4], в литературе не описан.

Данные, полученные в результате взаимодействия II с диэтиламином, показали, что наилучший выход (74%) диэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)амин получается при соотношении соли к амину 1:2. Дальнейшее увеличение доли амина не приводит к изменению выходов продуктов реакции.

Проведение реакции соли II с диэтиламином в различных растворителях (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CN , $\text{HC}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$) показало, что последние особого влияния на выход диэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)амин (72—80%) не оказывают.

Экспериментальная часть

Общее описание. Смесь испытуемой соли и 2-кратного мольного количества 30—35% водного раствора диалкиламина в запаянной ампуле нагревается определенное время на кипящей водяной бане, после чего ампула вскрывается, верхний аминный слой отделяется, присоединяется к эфирному экстракту остатка, сушится над MgSO_4 и отгоняется. В эфирном отгоне титрованием определяется количество легкокипящего триалкиламина. Перегонкой остатка получают диалкил-3-хлор-2,4-алкадиениламины. В случае близости температур кипения вторичного амина и отщепившегося триалкиламина их относительные количества определяются методом цианэтилирования. К эфирному раствору смеси аминов добавляется акрилонитрил и после продолжительного стояния смесь подвергается фракционной перегонке.

Результаты приведены в табл. 1—3. ГЖХ полученных аминов проведена на хроматографе «Цвет-4» (колонка-апиэзон 10%, твин 10% на целите, скорость N_2 60—80 мл/мин, $l=1$ м, $d=4$ мм).

Взаимодействие бромистого диметил(3-фенилаллил)-(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммония (VIII) с триметиламином. Из 9,3 г VIII и 2-кратного мольного количества 35% водного раствора триметиламина получено 3,1 г (72%) диметил(3-фенилаллил)амин с т. кип. 104—105°/9 мм, n_D^{20} 1,5390, т. пл. пикрата 107—108°, не дающего депрессии температуры

Таблица 1

Взаимодействие солей I—X с диэтиламином в водном растворе при 90—95° в течение 1,5 час.

Исходная соль		Соединение	Продукты реакции, %	
R_2	R'		диэтил-(3-хлор-2,4-пентадиенил)амин	триалкиламин
$(CH_3)_2$	CH_3	I	69	триметиламин (59)
$(CH_3)_2$	C_2H_5	II	74	диметиламин (63)
$(C_2H_5)_2$	CH_3	III	60	диэтилметиламин (57)
$(C_2H_5)_2$	C_2H_5	IV	58	триэтиламин (60)
$(CH_3)_3$	CH_3	V	62	метилпиперидин (58)
$(CH_2CH_3)_2O$	CH_3	VI	50	метилморфолин (51)
$(CH_3)_2$	$CH_2CH=CH_2$	VII	68	диметилалиламин (56)
.	$CH_2CH=CHC_6H_5$	VIII	70	диметил(3-фенилаллил)-амин (72)
.	$CH_2CH=CClCH_3$	IX	67	диметил(3-хлор-2-бутенил)амин (63)
.	$CH_2C\equiv CCH_3$	X	69	диметил(2-бутинил)амин (60)

плавления в смеси с известным образцом. К реакционному остатку после удаления под вакуумом избытка триметиламина добавляется 2-кратное мольное количество пиперидина*. Смесь нагревается на кипящей водяной бане 1,5 часа. Выделяющийся триметиламин поглощается титрованным раствором соляной кислоты. По окончании нагревания реакционная смесь обрабатывается согласно общему описанию. Получено 2,4 г (52%) 3-хлор-2,4-пентадиенилпиперидина* с т. кип. 97—98°/7 мм, n_D^{20} 1,5160, т. пл. пикрата 143° и 0,016 моля (62%) триметиламина с т. пл. пикрата 212°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХІІІ. ՆՈՒԿԼԵՆՈՒ ՏԵՂԱԿԱՐՈՒՄ 3-ՔԼՈՐ-2,4-ԱԼԿԱԴԻԵՆԻԼ ԿՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԲՈՒՄ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱԽԻՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-քլոր-2,4-պենտադիենային և 3-քլոր-2,4-հեքսադիենային խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ռեակցիան երկրորդային ամինների հետ: Ցույց է տրված, որ նշված աղերը երկրորդային ամինների հետ ջրային լուծույթներում փոխազդելիս պոկում են տրիալկիլամին, առաջացնելով երկրորդային ամինի ալկիլացման պրոդուկտ:

* Рассчитан на исходную соль.

Таблица 2

Взаимодействие бромистого диметилэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммония (II) с водным раствором вторичных аминов при 90—95° в течение 1,5 час.

Вторичный амин	П р о д у к т ы р е а к ц и и									
	высококипящий амин	выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	найдено, %		вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹	Диметил-этиламин, %
					N	Cl	N	Cl		
Диметиламин	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CClCH=CH ₂	67	65—66/27	1,4890	9,80	24,69	9,62	24,39	1600, 1630, 3100	60
Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH=CClCH=CH ₂	74	74—76/10	1,4860	8,19	20,76	8,06	20,46	1600, 1630, 3100	63
Пиперидин	C ₅ H ₁₀ NCH ₂ CH=CClCH=CH ₂	81	97—98/7	1,5160	7,96	18,60	7,54	19,13	1605, 1635, 3100	65
Морфолин	C ₄ H ₈ ONCH ₂ CH=CClCH=CH ₂	70	110—111/8	1,5190	7,65	18,60	7,46	18,93	1605, 1635, 3100	59
Дибутиламин	(C ₄ H ₉) ₂ NCH ₂ CH=CClCH=CH ₂	45	118—119/6	1,4752	5,60	15,00	6,10	15,46	1605, 1635, 3100	47
Метилаллил амин	CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	70	72—74/9	1,5000	8,05	20,54	8,16	20,70	1600, 1630, 1646, 3095	60
Метил-β-циан-этиламин	CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	32	133—134/8	1,5100	15,68	18,70	15,17	19,24	1595, 1625, 2255, 3100	38
Метил-3-хлор-2-бутениламин	CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	61	108—109/6	1,5180	6,36	32,94	6,36	32,27	1595, 1630, 1660, 3090	53

Таблица 3

Результаты взаимодействия бромистого диметилэтил(3-хлор-2,4-гексаденил)аммония (XI) со вторичными аминами при 90-95°

Вторичный амин	Продолжительность, часы	П р о д у к т ы р е а к ц и и								
		Высококипящий амин	выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	найденo, %		вычислено, %		диметил-этиламин, выход, %
						N	Cl	N	Cl	
Диметиламин	3	$(CH_3)_2NCHCH=CClCH=CH_2$ CH ₃	50	53/5	1,4936	9,11	21,88	8,77	22,15	41
Диэтиламин	6	$(C_2H_5)_2NCHCH=CClCH=CH_2$ CH ₃	6,3*	68—71/5	1,4960	7,82	19,35	7,46	18,93	4
		$(C_2H_5)_2NCH_2CH=CClCH=CHCH_3$	2,7*							
Пиперидин	3	$C_5H_{10}NCHCH=CClCH=CH_2$ CH ₃	50	90—92/4	1,5160	7,54	18,45	7,01	17,79	44
Морфолин	4	$C_4H_8ONCHCH=CClCH=CH_2$ CH ₃	40	120—115/7	1,5119	6,24	17,01	6,94	16,61	29

* Определено по ГЖХ.

Ստացված տվյալները վկայում են, որ այդ փոխազդեցության հետևանքով տեղի է ունենում նուկլեոֆիլ տեղակալում ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխմամբ:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXIII. NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION IN AMMONIUM SALTS, CONTAINING 3-CHLORO-2,4-ALKADIENYL GROUP

S. T. KOCHARIAN, H. A. ACHINIAN, V. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

The interaction of ammonium salts, containing 3-chloro-2,4-alkadienyl group with secondary amines leads to the formation of tertiary amines and to the alkylation of secondary amines.

According to the obtained results nucleophilic substitution is taking place with transfer of the reaction center.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 9, 678 (1973).
2. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, ДАН Арм. ССР, 58, 244 (1973).
3. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 57, 1978 (1935).
4. Г. Т. Васильева Г. Б. Худякова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1068.

УДК 547.298.1+547.538.141+547.345.224

АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАЦЕТАМИДА α-МЕТИЛСТИРОЛОМ И БУТАДИЕНОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Г. Г. СУКИАСЯН, Л. А. МЕГРАВЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

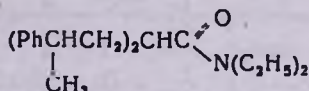
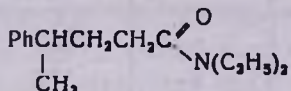
Получено 14 III 1975

Изучено C-алкилирование N,N-диэтилацетамида α-метилстиролом и бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в зависимости от условий реакции образуются соответствующие моно- и диалкилированные продукты.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Недавно нами было осуществлено α-C-алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона стиролом в присутствии натрия [1]. В продолжение исследований показано, что N,N-диэтилацетамид в аналогичных условиях гладко алкилируется α-метилстиролом и бутадиеном (табл. 1).

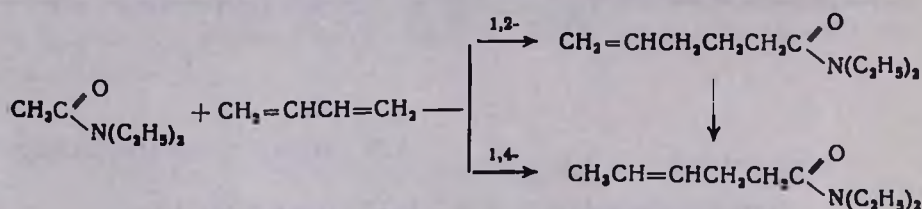
При алкилировании N,N-диэтилацетамида α-метилстиролом в отличие от стирола триалкилированный продукт вовсе не образуется. При помощи ГЖХ установлено, что продукты моно- и диалкилирования являются индивидуальными соединениями



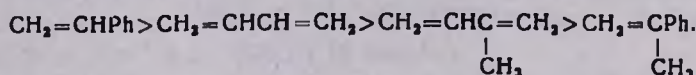
В отличие от этого продукт моноалкилирования N,N-диэтилацетамида бутадиеном является смесью двух веществ, а диалкилирования—трех веществ.

Наличие в ИК спектрах продуктов как моно-, так и диалкилирования поглощений, характерных для замещенной и концевой винильных групп, указывает на то, что при моноалкилировании образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения (I, II), а при диалкилировании—1,2—1,2-, 1,2—1,4- и 1,4—1,4-присоединения (III, IV, V).

При помощи ГЖХ установлено, что первоначально в смеси продуктов преобладает I, т. е. в основном имеет место 1,2-присоединение. С увеличением времени взаимодействия в качестве основных продуктов реакции получают II и V, что свидетельствует о протекании прототропной изомеризации I в II, а III, IV в V (табл. 2).



Изучение сравнительной реакционной способности стирола, α -метилстирола, бутадиена и изопрена при алкилировании N,N -диэтилацетамидом методом конкурирующих реакций показало, что они располагаются в следующей последовательности:



Меньшая активность α -метилстирола согласуется с данными [2].

Экспериментальная часть

Алкилирование N,N -диэтилацетамида α -метилстиролом. Смесь 0,05—0,15 моля N,N -диэтилацетамида, 0,05—0,15 моля α -метилстирола, 0,2 г натрия, 25 мл бензола и 0,05 г неозона Д перемешивалась при 20—78° 2—5 час. После отгонки растворителя перегонкой выделены продукты реакции (табл. 1).

Таблица 1
Взаимодействие N,N -диэтилацетамида с α -метилстиролом и бутадиеном

Исходный олефин	Соотноше- ние амида и олефина, моли	Температура реакции, °C	Время взаимодей- ствия, часы	Продукты реакции, %	
				моноалки- лированный	диалкили- рованный
α -Метилстирол	3:1	78*	5	33	5
	1:1	78*	5	17	5
	1:3	78*	5	60	8
	3:1	78	5	22	20
	3:1	20	2	60	11
	1:1	78	5	17	20
	1:3	78	5	27	30
	1:3	20	2	40	12
	1:3	20	2	40	12
Бутадиен	1:1	78*	4	47	—
	1:3	78*	4	83	—
	1:3	20*	24	70	5
	3:1	78	4	16	11
	1:1	78	4	34	18
	1:3	78	4	78	19
	1:3	20	24	70	20
	1:3	20	24	70	20

* Реакции проводились в бензоле.

Таблица 2

Хроматографический контроль взаимодействия *N,N*-диэтилацетамида с бутадиеном

Соотноше- ние амида и бутадиена, моли	Темпера- тура реак- ции, °С	Продол- житель- ность реакции, часы	Продукт моноалкили- рования, %		Продукт диалкилирова- ния, %		
			1,2-присое- динения	1,4-присое- динения	1,2—1,2	1,2—1,4	1,4—1,4
1:3	78*	0,25	2	1			
		1	8	3			
		2	15	15			
		3	13	35			
		4	14	69			
1:3	78	5	10	79			
		1	13	10	1	4	2
		2	10	24	1	6	4
		3	5	62	1	2	10
		4	4	74	1	1	17

* Реакции проводились в бензоле.

N,N-Диэтиламид γ -фенилвалериановой кислоты, т. кип. 141—142°/2 мм, d_4^{20} 0,992, n_D^{20} 1,5205. Найдено %: С 76,37; Н 10,27; N 6,00. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено %: С 77,23; Н 9,87; N 6,01.

N,N-Диэтиламид α -(β -фенилпропил)- γ -фенилвалериановой кислоты, т. кип. 200—202°/2 мм, d_4^{20} 1,03, n_D^{20} 1,5530. Найдено %: С 81,20; Н 9,06; N 3,88. $C_{24}H_{33}NO$. Вычислено %: С 82,05; Н 9,40; N 3,96.

ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза—ПДЭГС 10% на хроматоне Н, длина колонки 2 м, температура 160—220°).

Взаимодействие *N,N*-диэтилацетамида с бутадиеном. В смесь 0,05—0,15 моля *N,N*-диэтилацетамида, 0,2 г натрия, 0,05 г неозона Д при перемешивании медленно подавалось 0,05—0,15 моля бутадиена, перемешивание продолжалось 4—24 часа при 20—78°. Перегонкой выделены продукты реакции (табл. 1).

N,N-Диэтиламиды бутенуксусных кислот, т. кип. 126—128°/4 мм, d_4^{20} 0,8900, n_D^{20} 1,4600. Найдено %: С 71,67; Н 11,26; N 8,16. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: С 71,01; Н 11,24; N 8,28.

N,N-Диэтиламиды дибутенуксусных кислот, т. кип. 168—170°/4 мм, d_4^{20} 0,9040, n_D^{20} 1,4790. Найдено %: С 74,91; Н 11,36; N 6,02. $C_{14}H_{25}NO$. Вычислено %: С 75,34; Н 11,22; N 6,28.

Определение сравнительной реакционной способности стирола, α -метилстирола, бутадиена и изопрена при алкилировании *N,N*-диэтилацетамида. Смесь 0,1 моля *N,N*-диэтилацетамида, 0,1 моля стирола, 0,1 моля бутадиена, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона Д перемешивалась при 0—20°. Ход реакции контролировался методом ГЖХ. Реакция была прекращена при 50—70% конверсии. Продукты алкилирования стиролом получают с выходом 39, а бутадиеном—25%.

Так же проводились реакции стирола с изопреном при 50° (продукты алкилирования получаются с выходами соответственно 33 и 16%) и стирола с α -метилстиролом (59 и 18%). На основании полученных данных выведен ряд сравнительной реакционной способности: стирол > бутadiен > изопрен > α -метилстирол.

N,N-ԴԻԷԹԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴԻ C-ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ α -ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼՈՎ և ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԽԱՍՅԱՆ, Գ. Դ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԵԶՐԱԲՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N,N-դիէթիլացետամիդի C-ալկիլումը α -մեթիլստիրոլով և բուտադիենով կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից ստացվում են համապատասխան մոնո- և դիալկիլված պրոդուկտներ:

THE C-ALKYLATION OF N,N-DIETHYLACETAMIDE BY α -METHYLSTYROL AND BUTADIENE

A. Ts. MALKHASSIAN, G. G. SUKIASSIAN, L. A. MEHRABIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The C-alkylation of N,N-diethylacetamide by α -methylstyrol and butadiene has been studied in the presence of catalytic amounts of metallic sodium. It has been shown that mono- and dialkyl products are obtained depending upon the conditions of the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. T. Narita, T. Yamaguchi, T. Tsuruta, Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 3825 (1973).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXVII. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α -КЕТОЛОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНЫЕ МЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ

А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, Б. Э. БАЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

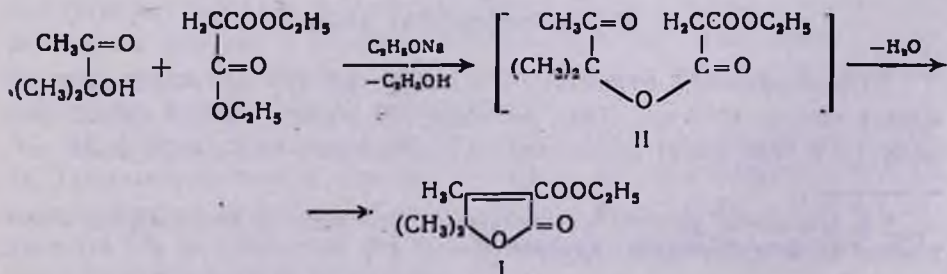
Поступило 20 VI 1973

Проведено хроматографическое исследование химизма реакции α -кетолов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. Взаимодействием α -кетолов с хлорангидридом *л*-метоксифенилуксусной кислоты синтезированы 2-(*л*-метоксифенил)-2-бутен-4-олиды.

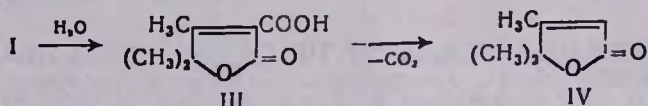
Табл. 1, библи. ссылок 6.

Ранее было показано, что взаимодействие α -кетолов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, приводит к α -замещенным $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидам [1—4].

В настоящей работе ход реакции диметилацетилкарбинола с малоновым эфиром контролировался газо-жидкостной хроматографией. При одновременном прибавлении реагентов к спиртовому раствору этилата натрия сразу было зафиксировано образование бутенолида (3,3%). Через 10 мин. уже образовалось 17,5% лактона. В реакционной смеси промежуточного кетозэфира II, образующегося перэтерификацией малонового эфира, не обнаружено. Это можно объяснить большей скоростью циклизации по сравнению с перэтерификацией. Отдельным опытом показано, что кетозэфир II в условиях реакции легко циклизуется, образуя бутенолид. Следовательно, реакция протекает путем первоначальной перэтерификации малонового эфира с последующей внутримолекулярной циклизацией промежуточного, не устойчивого в данных условиях кетозэфира II.

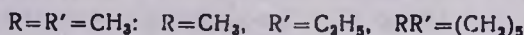
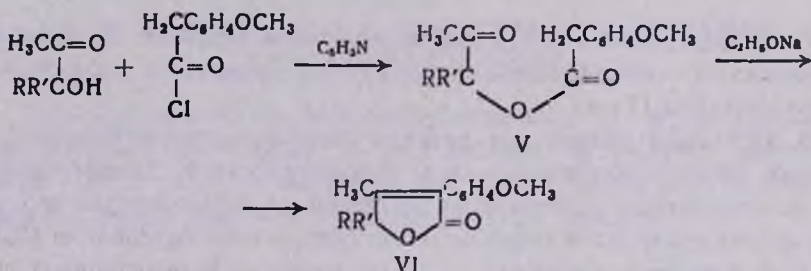


В продуктах реакции наряду с 2-карбэтокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидом (I) обнаруживается также 2-гидро-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IV), получение которого можно объяснить частичным гидролизом 2-карбэтоксипутенолида в условиях реакции с последующим декарбоксилированием образующегося 2-карбоксипутенолида [5,6].



Нами изучена также реакция α -кетоспиртов с хлорангидридом *n*-метоксифенилуксусной кислоты.

Найдено, что при нагревании α -кетоспиртов—диметилацетилкарбинола, метилэтилацетилкарбинола и 1-ацетилциклогексанола, с хлорангидридом *n*-метоксифенилуксусной кислоты при 40° в течение 1 часа в среде бензола в присутствии пиридина образуются соответствующие кетоэфиры (V), дальнейшей циклизацией которых в присутствии этилата натрия в этаноле образуются 2-(*n*-метоксифенил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (VI) с выходом 45—46%*. В присутствии других основных катализаторов—гидроокиси калия, триэтиламина, циклизация либо не происходит, либо происходит с незначительными выходами.



С целью повышения выходов бутенолидов циклизацию кетоэфиров проводили без их выделения, кипячением реакционной смеси в присутствии этилата натрия в этаноле. Выход 2-(*n*-метоксифенил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов составляет 45—46%.

В ИК спектрах бутенолидов найдены характерные частоты поглощения в области 1730—1736 (C=O), 1670 (C=O), 1605 см⁻¹ (C₆H₄).

Экспериментальная часть

2-Карбэтокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (I) получают кипячением в течение 8—9 час. смеси раствора 0,25 г натрия в 12,5 мл абс. этанола, 5,1 г (0,05 моля) диметилацетилкарбинола и 11,5 г (0,07 моля) ма-

* В аналогичных условиях соответствующие бутенолиды из хлорангидрида фенилуксусной кислоты получаются с выходом 63—94% [1].

лонового эфира. После удаления спирта остаток подкисляют HCl (1:1) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над MgSO_4 , удаляют растворитель, остаток фракционируют в вакууме. Получают 6,3 г (63,2%) I с т. кип. $111\text{--}112^\circ/0,5\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4765, т. пл. 34° (из петр. эфира) [2].

Этиловый диметилацетилкарбиноловый эфир малоновой кислоты (II). Смесь 10,2 г (0,1 моля) диметилацетилкарбинола, 16 г (0,1 моля) малонового эфира и 0,5 мл пиридина, перемешивая, нагревают при $160\text{--}170^\circ$ 4 часа, после чего удаляют низкокипящие фракции с помощью водоструйного насоса, остаток фракционируют в вакууме. Получают 2,5 г (11,5%) II с т. кип. $112\text{--}114^\circ/2,5\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4335 [2].

2-Карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (III). Смесь 4 г (0,02 моля) эфиролактона I и 10 мл 20% раствора H_2SO_4 нагревают на водяной бане до исчезновения маслянистого слоя, раствор насыщают аммиаком и экстрагируют эфиром. После высушивания эфирных экстрактов над MgSO_4 и удаления растворителя получают 2,3 г (65%) III с т. пл. 113° (из бензола) [5,6].

2-Гидро-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IV). Смесь 2 г (0,012 моля) бутенолида III и бронзы нагревают при 200° до прекращения выделения CO_2 . Получают 1,4 г (96%) IV с т. пл. $41\text{--}42^\circ$ [6].

n-Метоксифенилацетаты α -кетоспиртов (V). К смеси 0,033 моля хлорангидрида *n*-метоксифенилуксусной кислоты и 0,033 моля α -кетоспирта в 5 мл абс. бензола при перемешивании прикапывают раствор 5 мл пиридина в 5 мл абс. бензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40° . Реакционную смесь перемешивают еще 1 час при 40° , после чего обрабатывают HCl (1:1), экстрагируют бензолом и сушат над MgSO_4 . После удаления растворителя оставшуюся вязкую массу подвергают циклизации. Перегонкой выделяют *n*-метоксифенилацетоуксусный эфир диметилацетилкарбинола (V, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с т. кип. $125\text{--}130^\circ/2\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5279. Выход 31%. Найдено %: С 66,83; Н 7,03. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено %: С 67,20; Н 7,20. Значительная часть вещества осмоляется.

2-(n-Метоксифенил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (VI). К раствору кетозэфира, полученного выше, в 12 мл абс. этанола прикапывают раствор 0,2 г натрия в 5 мл абс. спирта. Смесь кипятят при перемешивании 5 час. После отгонки спирта остаток подкисляют HCl (1:1), экстрагируют бензолом и сушат над MgSO_4 . Бензол удаляют, остаток перегоняют в вакууме и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа полученных бутенолидов VI приведены в таблице.

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 в вазелиновом масле. Хроматографические анализы проведены на хроматографе ЛХМ-7А с катарометром, колонка $2\text{ м} \times 4\text{ мм}$, жидкая фаза SE-301 и ПЭГА в количестве 5% на хроматоне NAW, температура термостата колонок 200° , скорость газа-носителя 60 мл/мин.

Таблица

2-(*п*-Метоксифенил)-2-бутен-4-олиды (VI)

R	R'	Выход, %	n_D^{20}	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
					С		Н	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	45	1,5560	52—53	72,08	72,41	7,25	6,85
CH ₃	C ₂ H ₅	46	1,5530	69—70	72,68	73,17	7,50	7,32
(CH ₃) ₃		46,3	1,5365	126	74,83	75,00	7,68	7,35

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII. α -ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱԿՏԻՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱՊԱՆՅԱՆ, Բ. Է. ԲԱՅԱԹՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Դիմեթիլացետիլկարբինոլի և մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի օրինակի վրա կատարված է փոխազդեցության ուսումնասիրության քրոմատագրական հետազոտություն, ճուշդ է տրված, որ α -կետոսպիրտները պարա-մեթօքսիֆենիլ-քացախաթթվի քլորանհիդրիդի հետ պիրիդինի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյացնում են համապատասխան կետոէսթերներ, որոնց ցիկլացումից՝ նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ, ստացվում են 2-(պարա-մեթօքսիֆենիլ)-2-բուտեն-4-օլիդներ:

STUDIES ON UNSATURATED LACTONES

XXVII. THE INTERACTION OF COMPOUNDS CONTAINING ACTIVE METHYLEN GROUP AND α -KETOLS

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAN, B. E. BAYATYAN
and M. T. DANGHIAN

The interaction between α -ketoalcohols and compounds containing active methylene group has been chromatographically studied.

It has been found that when α -ketoalcohols are heated with chloranhydride of the para-methoxyphenylacetic acid in the presence of pyridine the corresponding ketoesters are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян. ЖОрХ, 8, 876 (1972).
2. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян. ЖОрХ, 6, 962 (1970).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян. ЖОрХ, 7, 962 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 688 (1971).
6. Г. Е. Татевосян, Канд. дисс., Ереван, 1974.

УДК 547.551.211.11+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

V. НЕКОТОРЫЕ 6-ДИЭТОКСИМЕТИЛ- И 6-ФОРМИЛ-2-СУЛЬФАМИДОПИРИМИДИНЫ

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

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

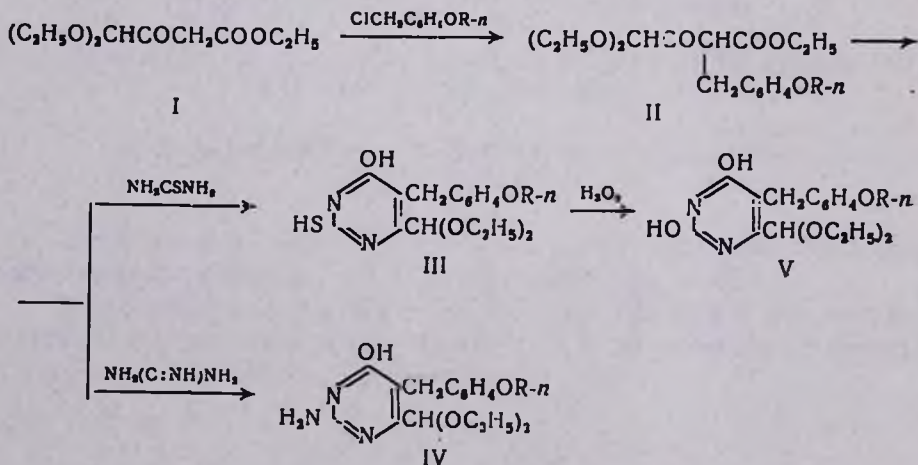
Поступило 3 12 1974

Циклизацией α -(*n*-алкоксibenзил)- γ,γ -диэтоксинацетоуксусных эфиров с тиомочевинной и гидрохлоридом гуанидина синтезированы 2-меркапто- и 2-амино-4-окс-5-(*n*-алкоксibenзил)-6-диэтоксиметилпиримидины, которые кислотным гидролизом переведены в пиримидин-6-альдегиды. Окислением перекисью водорода 2-меркаптопроизводные превращены в 2,4-диоксипиримидины, а взаимодействием 2-аминопроизводных с сульфохлоридами получены 2-сульфамидопиримидины.

Табл. 3, библиограф. ссылки 10.

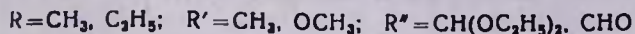
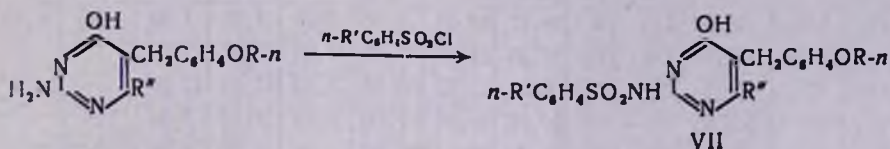
Настоящая работа, являющаяся продолжением наших исследований [1], посвящена синтезу некоторых 6-диэтоксиметил- и 6-формил-2-сульфамидопиримидинов (VII) с целью изучения их гипогликемической активности [2]. Наличие альдегидной группы в последних позволяет перейти к основаниям Шиффа [3] и производным оротовой кислоты [4], роль которой в биосинтезе пиримидиновых оснований давно установлена [5,6].

Синтез 6-диэтоксиметилпиримидинов осуществлен согласно схеме



Диэтоксиметилпиримидины III, IV являются хорошими промежуточными веществами для синтеза пиримидин-6-альдегидов (VI) [7]. Соединения VI идентифицированы в виде фенилгидразонов. Строение их установлено соответствующими молекулярными пиками в масс-спектрах. В масс-спектре VI ($R=CH_3$, $R'=SH$) максимальную интенсивность имеет пик молекулярного иона с m/e 276. Наличие в молекуле альдегидной группы подтверждается фрагментом ($M-CHO$) m/e 247. Природа радикала в положении 5 пиримидинового кольца характеризуется фрагментами с m/e 121 и 108.

Полученные 2-аминопиримидины IV и VI использованы для синтеза соответствующих сульфамидов по схеме



Изучение препаратов ряда 6-диэтокси- и 6-формил-2-сульфамидо-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов на содержание сахара в крови показало, что они неактивны.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 80—90°.

Диэток시아цетоуксусный эфир (I). Получен конденсацией Клайзена диэтоксизетилацетата [4, 8, 9] и этилацетата [10].

α -(*n*-Алкоксибензил)- γ,γ -диэток시아цетоуксусные эфиры (II). Смесь этилата натрия, приготовленного из 5,8 г (0,25 г-ат) натрия и 150 мл безводного спирта, 54,5 г (0,25 моля) γ,γ -диэтоксияцетоуксусного эфира и 0,25 моля *n*-алкоксибензилхлорида кипятят в течение 5—6 час. Отгоняют спирт, прибавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром, эфирный слой высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира вещество перегоняют в вакууме. Выход II ($R=CH_3$) 35,5%, т. кип. 205—207°/1 мм, n_D^{20} 1,4962, d_4^{20} 1,1180. Найдено %: С 64,28; Н 8,09. $C_{18}H_{26}O_6$. Вычислено %: С 63,89; Н 7,74. Выход II ($R=C_2H_5$) 39,8%, т. кип. 210—211°/1 мм, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 1,0825. Найдено %: С 64,68; Н 8,30. $C_{19}H_{28}O_6$. Вычислено %: С 64,75; Н 8,00.

2-Меркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-диэтоксиметилпиримидины (III). К этилату натрия, приготовленному из 1,15 г (0,05 г-ат) натрия и 60 мл безводного спирта, прибавляют 0,05 моля II и 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины. Смесь кипятят 8 час. отгоняют спирт, прибавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют 10% соляной

кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 1).

Таблица 1

6-Диэтоксиметилпиримидины III, IV, V

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %							
				C		H		N		S	
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	SH	40,3	122—123	58,16	58,26	6,25	6,32	8,09	8,00	9,00	9,15
C ₂ H ₅	SH	35,4	130—131	59,17	59,31	6,38	6,63	7,67	7,69	9,13	8,80
CH ₃	NH ₂	46,6	118—120	61,50	61,24	7,22	6,95	12,37	12,60		
C ₂ H ₅	NH ₂	42,8	125—126	62,27	62,23	6,93	7,25	12,04	12,09		
CH ₃	OH	73,7	215—216	60,85	61,06	7,00	6,63	8,10	8,38		
C ₂ H ₅	OH	70,5	226—227	62,31	62,41	6,96	6,98	7,98	8,08		

2-Амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-диэтоксиметилпиримидины (IV). К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 80 мл безводного спирта, прибавляют 0,05 моля II, 4,8 г (0,05 моля) гидрокорида гуанидина и смесь кипятят 6 час. После отгонки спирта прибавляют 100 мл воды и подкисляют уксусной кислотой. Кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из спирта (табл. 1).

2-4-Диокси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-диэтоксиметилпиримидины (V). К раствору 0,005 моля III в 3,3 мл 4 н едкого натра постепенно при перемешивании приливают 2 мл 30% перекиси водорода в 2 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане 10—15 мин. Отфильтровывают нерастворимую часть, фильтрат подкисляют уксусной кислотой. Кристаллы промывают водой и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 1).

2-Меркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-формилпиримидины (VI, R'=SH). Смесь 0,001 моля III, 2 мл 10% серной кислоты и 2,8 мл диоксана нагревают на кипящей водяной бане 45 мин. После охлаждения прибавляют 30% спирт до помутнения и оставляют в холодильнике на 12—15 час. Выпавший осадок фильтруют, промывают холодной водой, сушат и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 2).

2-Амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-формилпиримидины (VI, R'=NH₂). Смесь 0,001 моля IV, 2 мл 2 н соляной кислоты и 1 мл диоксана нагревают 2 часа. Раствор упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса. После охлаждения прибавляют по 1,5 мл воды и спирта и нагревают с углем. Отфильтровывают, фильтрат обрабатывают 5 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 2).

2-Сульфамидопиримидины VII. Смесь 0,002 моля 2-аминопиридина, 0,002 моля сульфохлорида и 1,2 мл сухого пиридина оставляют при комнатной температуре на 15—18 час., затем нагревают при 50—60° в течение

ние получаса. Удаляют пиридин под уменьшенным давлением, охлаждают, прибавляют 20 мл воды и через 12—15 час. кристаллы отфильтровывают. Очистку проводят перекристаллизацией из 60% спирта (табл. 3).

Таблица 2

6-Формилпиридин VI

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Т. пл. фенил-гидразонов, °C	А н а л и з, %							
					C		H		N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	SH	70,0	135—136	246—248	56,40	56,51	4,13	4,30	10,10	10,14	11,30	11,60
C ₂ H ₅	SH	71,4	187—188	155—156	58,14	57,91	5,02	4,85	10,00	9,65	11,40	11,04
CH ₃	NH ₂	57,6	236—237	358—359	59,96	60,22	5,38	5,05	16,28	16,20		
C ₂ H ₅	NH ₂	53,8	225—226	177—178	61,26	61,52	5,85	5,53	15,04	15,38		

Таблица 3

2-Сульфамидопиридин VII

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
					N		S	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	60,0	130—132	8,41	8,62	6,73	6,57
CH ₃	OCH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	51,1	134—135	8,65	8,34	6,03	6,37
C ₂ H ₅	CH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	55,0	136—137	8,63	8,38	6,15	6,39
C ₂ H ₅	OCH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	50,4	145—146	8,45	8,12	6,00	6,19
C ₂ H ₅	CH ₃	CHO	69,7	235—236	10,32	10,16	7,49	7,75

ԱՐԻՍՈՒՆԱԹԹՎԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

V. ԳԻԷԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼ- եւ ԶՈՐՄԻԳԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

I. Ա. ԴԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԻԴՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Նկարագրված է 2-մերկապտո- և 2-ամինո-4-օքսի-5- (պ-ալկօքսիբենզիլ)-6-դիէթօքսիմեթիլպիրիմիդինների ստացումը α-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-γ,γ-դիէթօքսիքացախաթթվի էսթերի և թիոմիզանյութի կամ գուանիդինի հիդրոլորիդի ցիկլամաբ բացարձակ էթանոլի միջավայրում նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ, վերոհիշյալ α,γ-տեղակալված քացախաթթվի էսթերները սինթեզված են γ,γ-դիէթօքսիքացախաթթվի էսթերի և պ-ալկօքսիբենզիլքլորիդի փոխազդմամբ, ստացված պիրիմիդինները թթվային հիդրոլիզով փոխարկված են պիրիմիդին-6-ալդեհիդների: 2-Մերկապտաածանցյալների

օքսիդացմամբ արկալիական լուծույթում սինթեզված են 2,4-դիօքսիպիրիմիդիններ, իսկ 2-ամինամիացուկտինների և սուլֆոքլորիդների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան 2-տեղակալված սուլֆամիդներ:

ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

V. SOME 6-DIETHOXYMETHYL- AND 6-FORMYL-2-SULPHONAMIDOPYRIMIDINES

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

By the interaction of ethyl- γ,γ -diethoxyacetoacetate with *p*-alkoxybenzyl chlorides, α -(*p*-alkoxybenzyl)- γ,γ -diethoxyacetoacetates have been prepared which have been subsequently condensed with thiourea and guanidine hydrochloride to give 2-mercapto- and 2-amino-4-hydroxy-5-(*p*-alkoxybenzyl)-6-diethoxymethylpyrimidines. Acid hydrolysis of the latter leads to pyrimidine-6-carboxaldehydes. The 2-mercapto-derivatives have been oxidized by means of hydrogen peroxide in alkaline solution into 2,4-dihydroxypyrimidines. For the study of hypoglycemic properties, 2-sulphonamidopyrimidines have also been synthesized by the interaction of 2-aminoderivatives and appropriate sulphochlorides in dry pyridine solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 488 (1969); А. А. Ароян, Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, Арм. хим. ж., 26, 1020 (1973).
2. Бельг пат. 637, 083 (1963); [С. А. 62: 10448e (1965)].
3. C. Plantadosi, V. G. Skulason, J. L. Irvin, J. M. Powell, L. Hall, J. Med. chem., 7, 337 (1964).
4. T. B. Johnson, E. F. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., 53, 1989 (1931).
5. J. N. Davidson, The biochemistry of the nucleic acids, London, 1957.
6. C. I. Hong, C. Plantadosi, Chi-Bom Chae, J. L. Irvin, J. Med. Chem., 11, 1182 (1968); B. R. Baker, J. H. Jordaan, J. Het. Chem. 41, 315 (1965).
7. T. B. Johnson, L. H. Creteher, J. Am. Chem. Soc., 37, 2144 (1915).
8. Kiyang-Yuen, Zee-Cheng, C. C. Cheng, J. Het. Chem., 4, 163 (1967).
9. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 2, 1952, стр. 247.
10. T. B. Johnson, Mikeska, J. Am. Chem. Soc., 41, 810 (1919).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

ХІ. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-АРАЛКИЛ-4-СПИРОЦИКЛО- ГЕКСАН-6,7-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Э. А. МАРКАРЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН, С. С. ВАСИЛЯН и К. Ж. МАРКАРЯН

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

Поступило 19 III 1975

Исходя из 1-арил-(или аралкил)амидометил-1-(3,4-диметоксифенил)циклогексанов синтезированы гидрохлориды 1-арил(или аралкил)-4-спироциклогексан-6,7-диметоксидигидроизохинолинов, восстановленные боргидридом натрия до соответствующих тетрагидропроизводных. Нагреванием последних с формалином получены производные бензазепина и бербина.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 8.

В продолжение исследований в области производных изохинолина с целью поиска новых физиологически активных веществ получены замещенные изохинолиновые и дибензохинолизидиновые системы со спироциклогексановым кольцом.

Ранее [1,2] нами были изучены изохинолины с аралкильным остатком в положении 2, в настоящей же работе исследованы структуры с замещением в положении 1.

Для синтеза этих соединений мы исходили из 1-арил(или аралкил)-амидометил-1-(3,4-диметоксифенил)циклогексанов (I) [1]. С этой целью амиды I подвергнуты циклизации под действием хлорокиси фосфора. В результате разложения продукта циклизации— гидрофосфатной соли дигидроизохинолина, для всех II ($n=0$) получены соединения III (табл. 1), в случае же II ($n=1$)—III и IV. Последнее представляет собой продукт окисления II кислородом воздуха под действием щелочи [3], причем выход IV превалирует над III. Строение кетопроизводного IV подтверждают данные ИК и масс-опе́ктроскопии. В ИК спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1685 и 1730 см^{-1} , характерные для $C=N$ и $C=O$ групп, соответственно. Масс-спектр обнаруживает молекулярный пик.

Во избежание образования IV разложение II было проведено в токе азота с исключительным выделением III. Далее III восстановлены боргидридом натрия [4] в среде абсолютного метанола до соответствующих

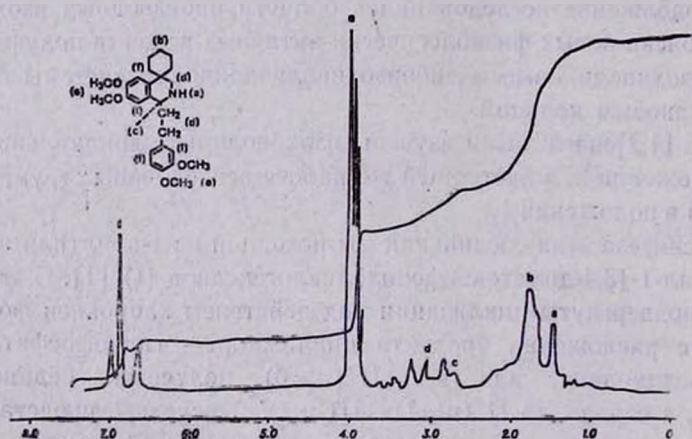
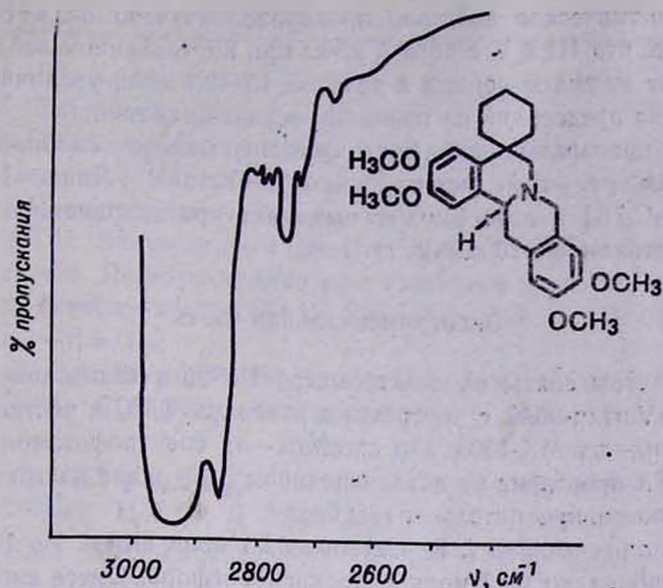
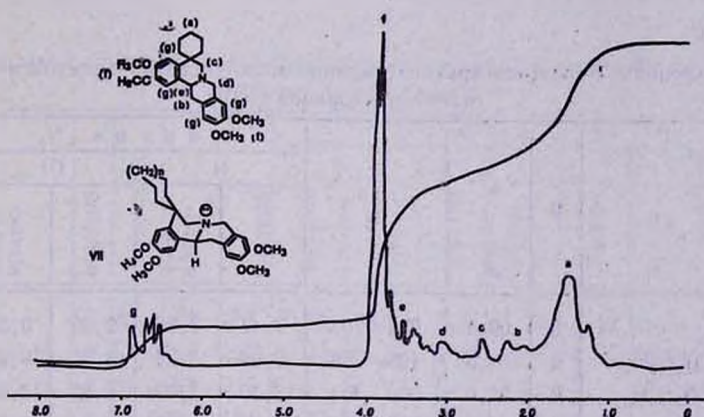
$$\begin{array}{ll} n=0 & \text{X}-\text{C}_6\text{H}_5; \quad 3,4-(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3; \quad 3,4,5-(\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2. \\ n=1 & \text{X}-\text{C}_6\text{H}_5; \quad 3,4-(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3; \quad (\text{C}_5\text{H}_5)_2; \quad (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CH}. \\ n=2 & \text{X}-3,4-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3. \end{array}$$


Рис. 1. ЯМР спектр V ($n=2$).

Нагреванием гидрохлоридов V с 40% раствором формалина получены соединения VI, в ИК спектрах которых присутствуют полосы Больмана (рис. 2) в интервале $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, что говорит о *транс*-конформации хинолизидинового ядра. Последнее подтверждается также данными ЯМР спектроскопии (рис. 3) [5]. Аналогичные результаты получены для подобных соединений с цикlopentanовым заместителем [2]. Таким образом, их общая конформация будет соответствовать VII (рис. 3).

Рис. 2. ИК спектр VI ($n=1$).Рис. 3. ЯМР спектр VI ($n=1$).

Изучено спазмолитическое, антиаритмическое и гипотензивное действие дигидроизохинолинов III, тетрагидроизохинолинов V и дибензохинолизидинов VI. Спазмолитическое действие изучено по методу [6]. Установлено, что III [$n=0$, $X=C_6H_5$; $(CH_3O)_2C_6H_8$] и все V и VI в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл понижают тонус и подавляют амплитуду спонтанных сокращений изолированного отрезка тонкой кишки. Препарат же III [$n=0$, $X=(CH_3O)_3C_6H_2$], наоборот, резко повышает тонус и усиливает спонтанные сокращения. Все препараты III и V не предупреждают контрактуру кишки, вызванную хлористым барием ($1 \cdot 10^{-4}$ г/мл).

Антиаритмическое действие препаратов изучено по методу [7,8]. Установлено, что III и V в дозе 3 мг/кг при внутривенном введении предупреждают аритмию сердца в течение 15—20 мин., увеличивая порог фибрилляции предсердий на половину исходной величины.

Те же препараты вызывают кратковременное слабовыраженное (15—20 мм рт. ст.) гипотензивное действие. Лишь III [$n=0$, $X=(CH_3O)_3C_6H_2$] в дозе 3 мг/кг вызывает кратковременное гипертензивное действие (15—20 мм рт. ст.).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ЯМР—на «Varian-60A» с внутренним эталоном TMS в растворе $CDCl_3$, масс-спектры—на MX-1303, УФ спектры—на спектрофотометре СФ-4 в этаноле. ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода.

Циклизация амидов I. К раствору 0,03 моля амида I в 100 мл абс. толуола прибавляют 0,12 моля хлорокиси фосфора. Смесь кипятят с обратным холодильником 4 часа. Отгоняют растворитель и избыток хлорокиси фосфора. Остаток, представляющий собой гидрофосфатную соль II, обрабатывают, как описано ниже.

Таблица 1

Гидрохлориды 1-арил(или аралкил)-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолинов (III)

X	n	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %				R _f
				N		Cl		
				най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено	
C ₆ H ₅	0	69,4	204—205	3,47	3,76	9,39	9,54	0,65
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	0	58,3	198—200	2,94	3,24	8,57	8,21	0,61
3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	0	51,6	203—204	3,30	3,03	8,07	7,68	0,58
C ₆ H ₅	1	45,3	210—211	3,38	3,62	9,50	9,20	0,63
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	1	50,9	194—195	2,78	3,13	7,92	7,93	0,64
(C ₆ H ₅) ₂	1	59,1	149—150	3,04	3,03	8,87	7,67	0,55
(C ₆ H ₅) ₂ CH	1	58,0	201—202	2,72	2,94	7,50	7,46	0,51

а) Гидрохлориды 1-арил(или аралкил)-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолинов (III) (табл. 1). Соль II растворяют в 10 мл воды и в торе азота разлагают 30% водным раствором аммиака до pH 8. Затем экстрагируют эфиром (3×40 мл), сушат над сульфатом натрия, фильтруют. Действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид III, который перекристаллизовывают из смеси ацетон—спирт (3:1). ТСХ, хлороформ—эфир (3:2), УФ спектр:

$\lambda_{\max}$ 309 $\pm$ 4 ($\lg \epsilon$ 3,67 $\pm$ 0,08); $\lambda_{\min}$ 252 $\pm$ 4 ($\lg \epsilon$ 3,28 $\pm$ 0,08), ИК спектр, см^{-1} : 1680 $\pm$ 5 ($-\text{C}=\text{N}$).

б) 1-Замещенный бензоил-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолины (IV) получены в результате разложения II без тока азота. Соль II растворяют в 10 мл воды и добавляют 30% раствор аммиака до pH 8. Экстрагируют эфиром. После отгонки эфира остаток кристаллизуется. Перекристаллизация проведена из смеси спирт—эфир (4:1). ТСХ, бензол—ацетон (4:1). ИК спектр, см^{-1} : 1680 $\pm$ 5 ($-\text{C}=\text{N}$) и 1720 $\pm$ 10 ($-\text{C}=\text{O}$).

IV ($\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$). Выход 76,5%, т. пл. 184—185°. Найдено %: С 76,27; Н 6,74; N 3,85. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 76,01; Н 6,88; N 3,82. R_f 0,66.

IV [$\text{X}=3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$]. Выход 45,1%, т. пл. 200—201°. Найдено %: С 70,90; Н 7,18; N 3,12. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_5$. Вычислено %: С 70,99; Н 6,89; N 3,30. Масс-спектр: M/e 423 (M^+), 395, 392, 380, 350, 274, 259, 202, 165 R_f 0,63.

IV [$\text{X}=(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$]. Выход 91,8%, т. пл. 195—196°. Найдено %: С 79,31; Н 7,02; N 2,99. $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 79,43; Н 6,90; N 3,08. R_f 0,58.

Таблица 2

Гидрохлориды 1-арил(или аралкил)-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (V)

X	n	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з. %							
				С		Н		N		Cl	
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
C_6H_5	0	83,3	266—267	70,95	70,66	7,20	7,54	3,94	3,74	9,74	9,43
3,4-(CH_3O) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	0	72,0	228—229	66,73	66,41	6,99	7,43	3,24	3,22	8,46	8,17
3,4,5-(CH_3O) $_3\text{C}_6\text{H}_2$	0	67,3	221—223	64,91	64,72	7,58	7,39	3,11	3,01	7,87	7,65
C_6H_5	1	83,8	149—150	70,75	71,20	7,52	7,79	3,91	3,60	9,08	9,11
3,4-(CH_3O) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	1	68,1	214—215	66,87	67,03	7,80	7,65	3,13	3,12	7,76	7,91
(C_6H_5) $_2$	1	81,5	159—160	75,31	75,01	7,45	7,38	3,02	3,01	7,50	7,64
3,4-(CH_3O) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	2	86,2	222—223	67,41	67,59	7,56	7,85	2,87	3,03	7,49	6,68
(C_6H_5) $_2\text{CH}$	1	80,0	237—238	75,66	75,36	7,81	7,59	2,86	2,92	7,72	7,41

Гидрохлориды 1-арил(или аралкил)-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (V) (табл. 2). К раствору 0,02 моля III в 100 мл абс. метанола прибавляют при 0° маленькими порциями 0,04 моля боргидрида натрия так, чтобы температура смеси не превышала +4°. Перемешивание продолжают еще 2 часа при комнатной температуре, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 50 мл воды и экстрагируют эфиром (3 $\times$ 50 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают водой (3 $\times$ 20 мл), сушат над сульфатом натрия. После

отгонки растворителя остаток переводят в гидрохлориды V, которые перекристаллизовывают из смеси спирт—ацетон (1:2). Хроматографирование на бумаге марки «С» с подвижной фазой бутанол—уксусная кислота—вода (10:1:3) выявило одно пятно с R_f $0,82 \pm 0,05$. УФ спектр: $\lambda_{\max}$ 280 ± 4 ($\lg \epsilon$ $3,85 \pm 0,04$); $\lambda_{\min}$ 255 ± 3 ($\lg \epsilon$ $1,89 \pm 0,05$). ИК спектр основания V, см^{-1} : 3340 ± 20 (NH). ЯМР спектр (рис. 1).

Гидрохлорид 2,3,10,11-тетраметокси-5-спироциклогексан-5,6,8,13,13а-пентагидродибензо(а,г)хинолизидина(бербина) (VI, $n=1$). 4,5 г (0,01 моля) V гидрохлорида и 3 мл 40% раствора формальдегида в 10 мл воды кипятят 4 часа при 95° . Затем охлаждают, подщелачивают 10% раствором едкого натра до pH 10 и экстрагируют бензолом. Бензольные экстракты промывают водой и отгоняют, оставшееся масло растворяют в абс. эфире и получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси спирт—ацетон. Выход 2,53 г (55,1%), т. пл. $227-228^\circ$. Найдено %: N 2,97; Cl 7,59. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{Cl}$. Вычислено %: N 3,04; Cl 7,71. ТСХ, хлороформ—эфир (1:1), R_f 0,68. ИК спектр, см^{-1} : 2860, 2790, 2780, 2760 (полосы Больмана) (рис. 2). ЯМР спектр (рис. 3).

2,3,10,11-Тетраметокси-5-спироциклогексан-5,6,8,13,14,14а-гексагидроизохинолина (2,1-б) [2] бензазепина (VI, $n=2$) получают аналогично VI ($n=1$) из V [$n=2$, $X=3,4-(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2$]. Выход 56,0%, т. пл. $240-241^\circ$ (из спирта). Найдено %: N 2,76; Cl 7,26. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{Cl}$. Вычислено %: N 2,95; Cl 7,48. ТСХ, хлороформ—эфир (1:1), R_f 0,58.

ԻԶՈՒՆԻՈՒԹՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XI. 1-ԱՐԻԼԱԿԻԼ-4-ՍՊԻՐՈՑԻԿԼՈՂԵՔՍԱՆ-6,7-ԴԻՄԵթՕԲՍԻ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱՀԻՐՈՒԵԶՈՒՆԻՈՒՆԵՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԻԶՈՒՈԳԵԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Ժ. Ս. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ս. Ս. ՎԱՍԻԼՅԱՆ և Կ. Ժ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

1-Արիլալկիլամիդոմեթիլ-1-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)ցիկլոհեքսաններից ելնելով սինթեզված են 1-արիլալկիլ-4-սպիրոցիկլոհեքսան-6,7-դիմեթօքսի-3,4-դիհիդրոդիֆենիլների հիդրոքլորիդները, որոնք վերականգնված են նատրիումի բորհիդրիդով մինչև համապատասխան տետրահիդրոածանցյալների վերջինները ֆորմալինի հետ տաքացնելով ստացված են բենզադեպինի և բերբինի ածանցյալները:

Ստուգված է ստացված միացությունների ֆիզիոլոգիական ակտիվությունը:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XI. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF 1-ARYLALKYL-4-SPIROCYCLOHEXANE-6,7-DIMETHOXY-1,2,3-TETRAHYDROISOQUINOLINES AND OF SOME OF THEIR DERIVATIVES

E. A. MARKARIAN, Zh. S. ARUSTAMIAN, S. S. VASSILIAN
and K. Zh. MARKARIAN

It has been shown, that cyclisation of 1-arylalkylamidomethyl-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-cyclohexanes produces the corresponding derivatives of 3,4-dihydroisoquinoline which when reduced by sodium borohydride form 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline derivatives. The pharmacological activity of the synthesized compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 27, 779 (1974).
2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, ХГС, 1973, 679.
3. Р. С. Лившиц, Г. И. Базилевская и др., ЖОХ, 17, 1671 (1947).
4. A. Brossi, S. Tettel, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1233 (1969).
5. T. A. Crabb, R. F. Newton, D. Jackson, *Chem. Rev.*, 71, 117 (1971).
6. L. Donatelli, *Arch. Intern. Pharmaco-Dinamic*, 58, 27 (1938).
7. Г. Берн, Функции химических передатчиков вегетативной нервной системы, ИЛ, М., 1961, стр. 45.
8. T. Lewis, H. S. Fell, W. D. Stroud, *Heart*, 7, 191 (1920).

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

II. ГИДРОЛИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД В КИСЛОЙ СРЕДЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

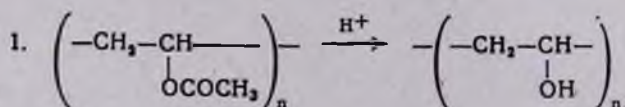
Поступило 18 III 1974

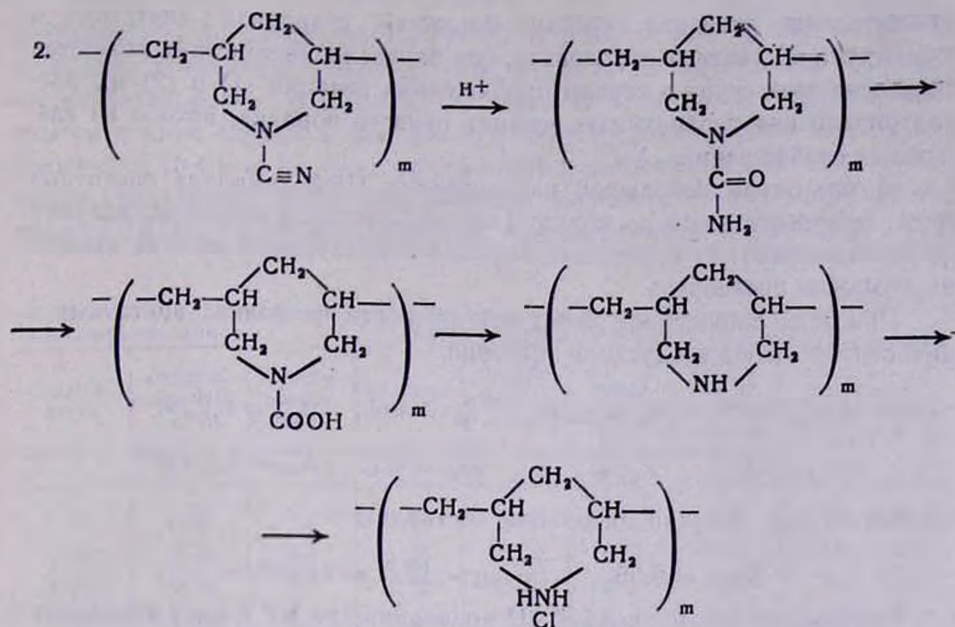
Изучен гидролиз в водной дисперсии сополимера ВА-ДАЦ, полученного эмульсионной полимеризацией ВА и ДАЦ. Показано, что образовавшийся при этом модифицированный поливиниловый спирт, содержащий в полимерной цепи 7—20 вес. % пиперидиновых колец, по своим физико-механическим показателям превосходит обычный поливиниловый спирт (ПВС).

На примере гомополимеров винилацетата (ВА) и диаллилцианамиды (ДАЦ) в идентичных условиях определены константы относительной скорости гидролиза ацетатных и цианогрупп, а также рассчитаны энергии активации.

Рис. 4, табл. I, библиограф. ссылки 4.

Ранее нами было показано, что сополимер ВА-ДАЦ в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств кислоты превращается в модифицированный поливиниловый спирт (МПВС), содержащий в полимерной цепи пиперидиновые звенья [1]. С практической точки зрения гидролиз водной дисперсии сополимера ВА-ДАЦ, полученного непосредственно эмульсионной сополимеризацией мономеров, представляется более перспективным, т. к. в этом случае отпадает необходимость выделения сополимера, исключается применение спирта [2]. Возможность получения доброкачественного поливинилового спирта (ПВС) кислотным гидролизом водной дисперсии поливинилацетата (ПВА) в присутствии небольшого количества бисульфита натрия была показана ранее [3]. Однако гидролиз сополимера ВА-ДАЦ в водной среде в присутствии кислоты представляется более сложным процессом, чем гидролиз ПВА. При исключении возможных побочных реакций в этом процессе должны иметь место следующие превращения:





Учитывая сложность гидролиза сополимера, мы в идентичных условиях изучили гидролиз гомополимеров ВА и ДАЦ. Концентрация ПВА в реакционной среде составляла 10, а полидиаллилцианамида (ПДАЦ) 1 вес. % (эти концентрации соответствовали их среднему соотношению в исследуемом сополимере).

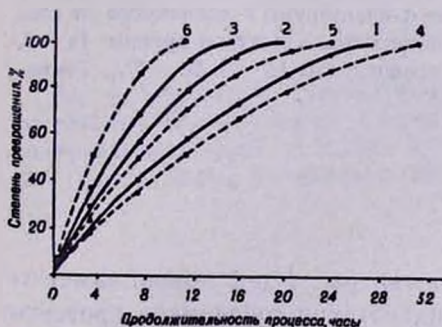


Рис. 1. Зависимость степени превращения ацетатных и цианогрупп от температуры. ПВА: 1 — 70, 2 — 80, 3 — 90, ПДАЦ: 4 — 70, 5 — 80, 6 — 90°. Концентрация HCl 2%.

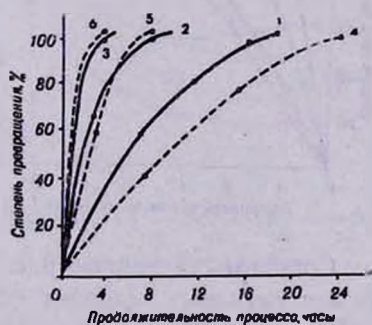


Рис. 2. Зависимость степени превращения ацетатных и цианогрупп от концентрации кислоты. ПВА: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10; ПДАЦ: 4 — 2, 5 — 5, 6 — 10%. Температура 80°.

Изучалось влияние температуры и концентрации кислоты (HCl) на скорость гидролиза ацетатных и цианогрупп. Результаты приведены на рис. 1 и 2. Судя по полученным данным, температура и концентрация кислоты влияют на скорость гидролиза цианогрупп в большей степени, чем на скорость гидролиза ацетатных групп. Так как нас интересовали

относительные значения констант скоростей гидролиза ацетатных и цианогрупп в идентичных условиях, при определении констант скоростей гидролиза этих групп в первом приближении реакции (1) и (2) мы рассматривали как необратимые реакции первого порядка, исходя из следующих соображений:

а) благодаря небольшой концентрации ПВА гидролиз ацетатных групп протекает почти до конца (мы пользовались участком, далеким от равновесного); б) вследствие большой концентрации воды ее изменением можно пренебречь.

При этих допущениях константы скорости гидролиза ацетатных и цианогрупп имеют следующие значения:

$$K_{\text{ПВА}} \cdot 10^{-5}, \quad K_{70} = 2,90, \quad K_{80} = 4,45, \quad K_{90} = 6,2 \text{ см}^{-1}$$

$$K_{\text{ПДАЦ}} \cdot 10^{-5}, \quad K_{70} = 2,35, \quad K_{80} = 4,1, \quad K_{90} = 7,2 \text{ см}^{-1}$$

соответственно, энергии активации составляют:

$$E_{\text{ПВА}} = 9,35, \quad E_{\text{ПДАЦ}} = 13,5 \text{ ккал/моль.}$$

Гидролиз сополимера ВА-ДАЦ проводили при 80° и двух концентрациях HCl (2 и 5 вес. %). Концентрация сополимера в дисперсии составляла 12 вес. %. Результаты этих опытов приведены на рис. 3.

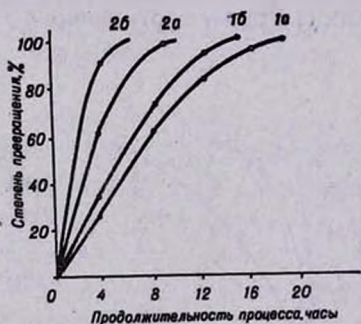


Рис. 3. Зависимость степени превращения ацетатных и цианогрупп в сополимере от концентрации кислоты. Ацетатные группы: 1а — 2, 2а — 5; цианогруппы 1б — 2, 2б — 5%. Температура 80°.

Сопоставляя данные рис. 3 с данными рис. 1 и 2 можно заметить, что в идентичных условиях гидролиз цианогрупп сополимера протекает с большей скоростью, чем гидролиз этих же групп гомополимера ДАЦ. Очевидно, это следует объяснить влиянием уксусной кислоты, образующейся вследствие гидролиза ацетатных групп сополимера, концентрация которой в конце процесса гидролиза достигала 6,5—7 вес. %. Это предположение было подтверждено двумя контрольными опытами, в одном из которых ПДАЦ подвергался гидролизу при 80° в присутствии 2% HCl, а в другом в тех же условиях, но с постепенной добавкой расчетного количества уксусной кислоты.

Эти опыты послужили основанием для подбора оптимальных условий гидролиза сополимера ВА-ДАЦ непосредственно в полученной при эмульсионной полимеризации водной дисперсии, предварительно

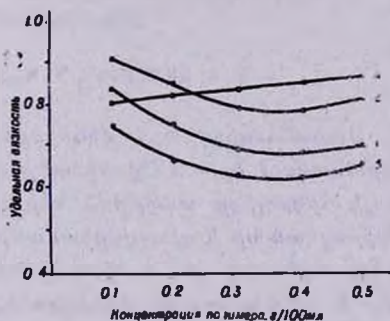
разбавленной до концентрации сухого остатка 12 вес. %. Этими оптимальными условиями являлись: температура 80°, концентрация HCl 2%, продолжительность гидролиза 20 час. В отличие от предыдущих опытов в этом случае в реакционную систему добавлялось небольшое количество (0,4 вес. %) бисульфита натрия, предотвращающего окрашивание гидролизата и способствующего получению более доброкачественного МПВС [3]. Результаты этих опытов приведены в таблице.

Таблица

Исходный сополимер		Гидролизованный полимер (МПВС)					
содерж. азота	содерж. циан-ПП-групп	содерж. ацетат. групп	содерж. азота	содерж. пиперид. колец	сухой остаток	концентрация уксусной кислоты	прочность при разрыве, кгс/см ²
в е с. %							
1,20	5,35	3,2	1,05	7,3	7,5	7,0	850—950
1,75	7,60	3,5	1,65	11,7	7,7	6,80	1100—1200
2,45	10,70	4,1	2,20	15,3	7,8	6,65	900—1050
3,30	14,35	4,8	3,0	20,8	8,2	6,0	700—800

При обработке растворов образцов МПВС в присутствии 5% NaOH выпадает полимер, набухающий в воде, растворяющийся, как и ожидалось, в кислой среде.

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости от концентрации сополимера. Содержание пиперидиновых групп в МПВС: 1—7,3, 2—11,4, 3—15,3%, 4—обычный ПВС.



Изучение вязкости водных растворов образцов МПВС показало, что они проявляют свойства полиэлектролитов (рис. 4). Начиная с концентрации 0,35 г/100 мл наблюдается увеличение удельной вязкости растворов с уменьшением концентрации полимера. Привлекает внимание то обстоятельство, что наибольшую вязкость проявляет образец МПВС, содержащий 11,4% пиперидиновых звеньев, в то время как образцы МПВС, как с большим, так и с меньшим содержанием пиперидиновых звеньев имеют меньшую вязкость. Это надо объяснить тем, что с увеличением содержания ДАЦ в сополимере молекулярный вес его уменьшается [4]. С другой стороны, очевидно, увеличение содержания пиперидиновых звеньев в МПВС приводит к увеличению его вязкости. В результате этих

двух противодействующих факторов наибольшую вязкость должен проявлять МПВС с некоторым средним содержанием пиперидиновых звеньев.

Экспериментальная часть

Водная дисперсия сополимера ВА-ДАЦ получалась эмульсионной полимеризацией по [4]. По окончании полимеризации из реакционной смеси под вакуумом отгонялся незаполимеризованный винилацетат, определялся сухой остаток и далее разбавлялся дистиллированной водой до содержания 12%. Из каждой партии водной дисперсии сополимера отбиралась проба, путем осаждения выделялся из нее полимер, промывался, сушился и в нем определялось содержание азота, по данным которого рассчитывалось содержание цианпиперидиновых звеньев. К каждой партии 100 г водной дисперсии добавлялось 5,5 мл 36% соляной кислоты и 1,2 мл 40% водного раствора бисульфита натрия. По окончании процесса гидролиза, продолжавшегося 20 час., гидролизованный полимер (МПВС) выделялся осаждением ацетоном. Полимер растворялся в дистиллированной воде, повторно осаждался, промывался и высушивался под вакуумом при 50°.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՐ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄՆԵՐ

II. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՆԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹՔՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Է. Բ. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատ-դիալիլցիանամիդ սոպոլիմերի, որը պարունակում է 3—12% նիտրիլ-պիպերիդինային օղակներ, ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզը աղաթթվի ներկայությամբ, նույնանման պայմաններում վինիլացետատի և դիալիլցիանամիդի հոմոպոլիմերների օրինակի վրա հաշվված է ացետատային և նիտրիլ խմբերի հիդրոլիզի արագության կոնստանտները և ակտիվացման էներգիաները:

Մշակված է ՎԱ-ԴԱՑ սոպոլիմերի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի օպտիմալ պայմաններ, որը բերում է մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտի առաջացման:

THE TRANSFORMATIONS OF THE COPOLYMER VINYLACETATE-DIALLYLCIANAMIDE

II. HYDROLYSIS OF DISPERSED COPOLYMER VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE IN AQUEOUS ACIDIC SOLUTIONS

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

The hydrolysis of dispersed copolymer vinyl acetate-diallylcianamide in water solutions has been studied in the presence of hydrochloric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 497 (1975).
2. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Пластические массы, 5, 4 (1967).
3. А. Г. Саядян, Авт. свид. СССР, 171561, Бюл. изобр. 11, 26 V (1965).
4. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 23, 528 (1969).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ
ДИФЕНИЛ-*п*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА, ДИФЕНИЛБЕНЗО-
ХИНОНДИИМИНА, ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ
И НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Э. Б. БОХЯН и В. В. КОПЫЛОВ

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 X 1974

Разработана методика определения удельных теплот плавления и теплот некоторых химических реакций органических соединений с помощью ДТА/ДСК. Определены характеристические теплоты для дифенил-*п*-фенилендиамин и дифенилбензохинондиимина. С помощью метода ДТА/ДСК исследовано распределение дифенил-*п*-фенилендиамин, дифенилбензохинондиимин и их комплексов с йодом в матрицах полистирола, полиамида и полисульфона. Установлено, что часть добавки (3—20%) диспергируется в матрице на молекулярном уровне.

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) широко применяется при исследовании свойств органических, особенно высокомолекулярных, соединений и их композиций. По этому вопросу имеется обширная литература [1]. Значительно менее распространено использование количественной разновидности ДТА—метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), вероятно, в связи с отсутствием хорошо разработанных методик.

Данная работа посвящена исследованию некоторых свойств одного из широко применяющихся в технологии полимеров противостарителя—дифенил-*п*-фенилендиамин, продукта его окисления—дифенилбензохинондиимин, и их комплексов с йодом в чистом виде и в составе полимерных композиций, методом ДТА/ДСК.

Экспериментальная часть

Дифенил-*п*-фенилендиамин синтезировали конденсацией амина с гидрохиноном в присутствии Cl_2 при 200—240° с последующей очисткой перекристаллизацией и сублимацией в вакууме. Т. пл. 147—148°. Дифенилбензохинондиимин получили окислением диамина феррицианидом калия при комнатной температуре в водно-бензольной смеси с последую-

шей очисткой перекристаллизацией и сублимацией в вакууме. Т. п. 185—186°. Комплексы диамина и диимина с йодом были приготовлены смешением хлороформных растворов эквимольных количеств компонентов с последующим упариванием в вакууме.

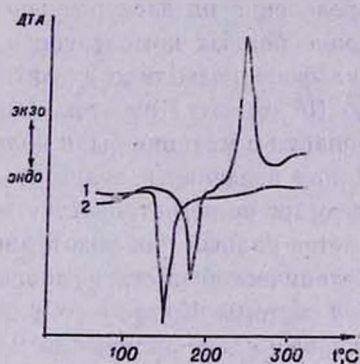
Полистирол, полиамид-54, полисульфон из дихлордифенилсульфона и дифенилолпропана были очищены переосаждением в соответствующих растворах. Введение добавок в полимерную матрицу осуществлялось путем смешения растворов с последующим отливом пленок на стекло.

ДТА и ДСК проводили на дериватографе фирмы МОМ при линейно-программированном нагреве со скоростью 3,5°/мин на воздухе, при чувствительности ДТА 1:5, на навесках 50—500 мг.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные кривые ДТА/ДСК для диамина и диимина, из которых видно, что при нагревании диамина наблюдается сильный эндотермический процесс с максимумом при 147°, соответствующий плавлению вещества. Дальнейший нагрев до 260° не выявляет никаких существенных процессов. Для оценки скрытой теплоты плавления диамина прибор был откалиброван по плавлению 500 мг индия, олова и свинца в тех же условиях. Для расчета были взяты удельные теплоты плавления этих металлов, равные 6,8, 14,5 и 5,5 кал/г, соответственно. При чувствительности ДТА 1:5 калибровка дала цену деления $1,09 \pm 0,05$ кал/см². Использование этого параметра дает значение скрытой теплоты плавления диамина, равное $30,3 \pm 1,5$ кал/г.

Рис. 1. ДТА/ДСК для: 1 — дифенил-п-фенилендиамина (100 мг), 2 — дифенилбензохинондиимина (50 мг).



При нагревании диимина наблюдаются два эффекта: эндотермический с максимумом при 186° и экзотермический с вершиной при 250°. Очевидно, первый процесс относится к плавлению со скрытой теплотой $39,2 \pm 1,8$ кал/г, второй же связан с окислением диимина, возможно, с образованием N-оксида, ранее полученный действием перекиси бензоила на диамин [2]. Расчет удельной теплоты этого процесса дает значение $19,9 \pm 0,9$ ккал/моль.

Исследование комплексов диамина и диимина с йодом методом ДТА/ДСК показало отсутствие фазовых процессов в исследованном диапазоне температур. Поскольку в контрольных опытах с механическими добавками 1—2% свободного диамина или диимина наблюдалось появление характерных пиков на кривых ДТА, можно считать, что свободные амин, имин и йод практически отсутствуют в комплексах.

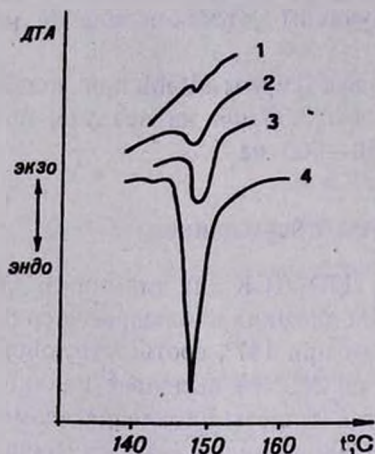


Рис. 2. ДТА/ДСК кривые совмещенных композиций и механической смеси полистирола с дифенил-*p*-фенилендиамином (%): 1 — 4; 2 — 50; 3 — 50 (механическая смесь); 4 — 100. Навеска 100 мг.

Как известно [3], исследуемые соединения и их йодные комплексы обладают полупроводниковыми свойствами, при этом считается, что доминирующую роль играет кристаллическая структура этих соединений. Поэтому представлялось интересным исследовать, как распределяются изучаемые добавки в полимерных матрицах и какое влияние окажет распределение на электрофизические характеристики. Действительно, введение йодных комплексов в матрицы полистирола, полиамида и полисульфона позволило снизить их удельное электрическое сопротивление до 10^8 ом·см. При этом наиболее интересные данные о распределении добавки в матрице были получены на полистироле. Как показано на рис. 2, при введении в полистирольную матрицу менее 3% диамина его присутствие не регистрируется методом ДТА/ДСК. При 4% на кривой появляется слабый пик эндотермы. При 50% интенсивность пика эндотермы механической смеси компонентов заметно больше, чем пика совмещенной системы. Кроме того, в совмещенных системах наблюдается незначительный сдвиг положения максимума эндотермы в сторону низших температур. Эти данные позволяют предполагать, что при совмещении диамина с полистиролом в растворе с последующим отливом на стекло часть его (по меньшей мере 3%) диспергируется в полимере на молекулярном уровне, а остальная образует отдельную кристаллическую фазу.

Поскольку у чистых комплексов тиамин и диимин с йодом характерные тепловые эффекты наблюдаются лишь около 300°, исследовать их распределение в полимерных матрицах оказалось невозможно, т. к. при этих температурах уже происходит интенсивная деструкция матри-

цы самого полимера. Однако отсутствие заметных тепловых явлений до 200° в системах комплекс—полимер позволяет считать, что в этом интервале температур ни разложения комплекса, ни его взаимодействия с матрицей не происходит.

Несколько иная картина наблюдается в полиамидных матрицах.

Минимальная концентрация диамина, при которой проявляется пик эндотермы введенного диамина, в этом случае равна 20%. Очевидно, при меньших дозировках диамина диспергируется в полиамиде на молекулярном уровне. При введении в полиамид комплексов диамина или динмина с йодом в высоких дозировках (до 40%) на кривой ДТА появляется слабый пик эндотермы с максимумом вблизи 184°, практически совпадающий с пиком эндотермы для полиамида с добавкой йода. Очевидно, в этом высокополярном полимере при ~180° происходит диссоциации комплексов с выделением свободного йода.

В полисульфоновой чатрице наблюдались практически те же эффекты, но выраженные значительно слабее.

ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ ՍԿԱՆԻՐՈՂ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ
ԴԻՖԵՆԻԼ-պ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ, ԴԻՖԵՆԻԼԲԵՆՉՈՒԿՆԵՆԴԻԱՄԻՆԻ,
ՅՈՒԴԻ ՀԵՏ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Է. Բ. ԲՈՒՅԱՆ և Վ. Վ. ԿՈՊԻԼՈՎ

Մշակված է տեսակարար ջերմությունների և մի շարք քիմիական բեակ-
դիաների ջերմային էֆեկտների որոշման մեթոդ՝ դիֆերենցիալ սկանիրող
կալորիմետրիայի օգնությամբ: Որոշված են դիֆենիլ-պ-ֆենիլենդիամինի
և դիֆենիլբենզոկինոնդիմինի թաքնված ջերմությունները:

ԴԹԱ/ԴՍԿ-ի օգնությամբ ուսումնասիրված են դիֆենիլ-պ-ֆենիլենդիա-
մինի, դիֆենիլբենզոկինոնդիմինի և յոդի հետ նրանց կոմպլեքսների բաշ-
խումը պոլիստիրոլի, պոլիամիդի և պոլիսուլֆոնի մատրիցաներում: Հաս-
տատված է, որ հավելույթի մի մասը (3—20%) պոլիմերային մատրիցայում
բաշխվում է մոլեկուլյար մակարդակով:

ON THE APPLICATION OF THE METHOD OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY FOR THE STUDIES OF ORGANIC AND POLYMERIC SUBSTANCES

E. B. BOKHIAN and V. V. KOPILOV

By DTA/DSK method the characteristic heats of diphenyl-*p*-pheny-
lenediamine and diphenylbenzoquinonedilimine are determined and this in-
formation used to explain their distribution in polystyrene, polyamide
and polysulphones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. Schultze*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1969.
2. *C. J. Pedersen*, J. Am. Chem. Soc., 79, 2295 (1957).
3. *V. Hadel*, Sol. St. Comm., 6, 337 (1968).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+546.35+536.36+456.654

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$

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

Ереванский государственный университет

Поступило 16 XI 1973

Методами термического, кристаллооптического и рентгенографического анализов исследована система $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ и построена диаграмма плавкости. Поверхность системы состоит из шести полей первичной кристаллизации, которые сходятся в пяти инвариантных точках при 682, 730, 730, 736, 744°.

Экспериментальная часть

Методика исследований, исходные вещества и синтез компонентов приведены в [1]. Исследованы три двойные системы:

$\text{Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ [1], $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ [2] и $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6$ [3]

Доказана индивидуальность обнаруженных в них соединений. На основании исследования семи внутренних политермических разрезов [4] построена диаграмма плавкости тройной системы (рис.). Определены границы полей кристаллизации фаз и их рельеф. Изотермы проведены через 25°.

Характер изучаемой системы определяется наличием в ней двойных соединений $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и твердых растворов $(\text{Rb}, \text{Cs})\text{AlF}_6\text{-}\alpha$, $(\text{Rb}, \text{Cs})\text{LaF}_6 \cdot \text{AlF}_6\text{-}\pi$, сохраняющих устойчивость внутри системы.

Ввиду наличия у соединения $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ полиморфного перехода при 730°, что выше температуры тройной эвтектики, поле кристаллизации низкотемпературной модификации $\beta\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ находится на поверхности кристаллизации системы. Анализ диаграммы плавкости тройной системы $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ не выявил поля кристаллизации тройного соединения, однако антиклинальный характер складок изотермы в средней части диаграммы (ближе к углу Cs_3LaF_6) указывает на химическое взаимодействие в этой области диаграммы и

возможность образования сильно диссоциированного тройного соединения.

Координаты инвариантных точек и составы равновесных фаз приведены в таблице. Температура кристаллизации тройной эвтектики (682°) на 38° ниже температуры кристаллизации двойной эвтектики (720°) в системе $\text{Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$, что представляет интерес для получения низкотемпературных сплавов.

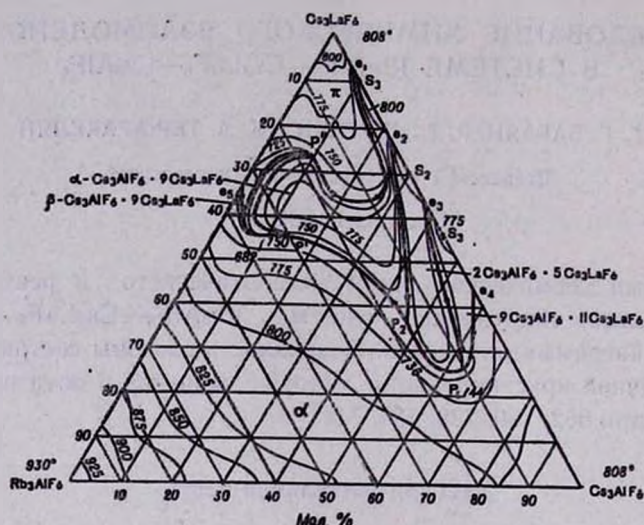


Рис. Диаграмма плавкости системы $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$.

Таблица

Координаты инвариантных точек и составы равновесных фаз

Обозначение точек	температура, °C	Координаты точек			Равновесные фазы	Процесс
		состав, мол. %				
		Rb ₃ AlF ₆	Cs ₃ LaF ₆	Cs ₃ AlF ₆		
P ₁	744	11,2	23,8	65,0	тв. р. α-9Cs ₃ AlF ₆ ·11Cs ₃ LaF ₆ — —2Cs ₃ AlF ₆ ·5Cs ₃ LaF ₆	перитектика
P ₂	736	13,5	32,7	50,8	тв. р. α-2Cs ₃ AlF ₆ ·5Cs ₃ LaF ₆ — —α-Cs ₃ AlF ₆ ·9Cs ₃ LaF ₆	перитектика
P'	730	27,2	54,1	18,7	тв. р. α—α-Cs ₃ AlF ₆ ·9Cs ₃ LaF ₆ — —β-Cs ₃ AlF ₆ ·9Cs ₃ LaF ₆	полиморфизм
P''	730	15,8	71,9	12,3	тв. р. π—α-Cs ₃ AlF ₆ ·9Cs ₃ LaF ₆ — —β-Cs ₃ AlF ₆ ·9Cs ₃ LaF ₆	полиморфизм
E	682	38,0	57,8	4,2	тв. р. π—β-Cs ₃ AlF ₆ ·9Cs ₃ LaF ₆ — тв. р. α	эвтектика

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Арм. хим. ж., 26, 141 (1973).
2. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).
3. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 130 (1973).
4. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, Арм. хим. ж., 26, 144 (1973).

Ըճգիւմնուր և ֆիզիկական ըմբիւ

Սահակյան Ա. Ս., Մանքաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Մեթիլպերօքսիդային ազդեցիկների վարքի ուսումնասիրութիւնը	787
Մուրադյան Հ. Գ., Մուրյան Ն. Մ., Բեյքեյան Ն. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ալլիլհալոգենիզացում հալոգենի կատալիտիկ փոխանակման ռեակցիայի կինետիկա	772

Անօրգանական և ամալիսիկ բիմիա

Մխիթարյան Ռ. Ս., Եարցկա Ռ. Դ., Շահնագարյան Ա. Ա. — Լուծելիութեան ուսումնասիրութիւնը $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ սխտեմում — 10 և 35°	778
Գայքալյան Դ. Ս., Սդիկյան Ռ. Տ., Մխիթարյան Լ. Ֆ. — Սելենի(IV), տելուրի(IV) և ոսկու(III) իոնների բաժանումը ջրում առաջադիմական և էլեկտրաբրոմատառաջադիմական մեթոդներով թղթի վրա	783

Օրգանական բիմիա

Ոսկանյան Մ. Գ., Փաշայան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնագեցած միացութիւնների ռեակցիաները XXVII. Վինիլալենային ամբիգենո կարբանիտի վարքը տեղակալման ռեակցիաներում	791
Մկրյան Գ. Մ., Գասպարյան Ս. Մ., Վարդանյան Լ. Վ., Բաղանյան Վ. Հ. — Ջնագեցած ազդեցիկներով եթերների թմիւր . XXVIII. Գրինյարի ռեակտիվի և ալկիլ-2-բուտենիլ եթերների ռեակցիայի ուսումնասիրութիւնը	798
Ոսկանյան Մ. Գ., Խոտոյան Գ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնագեցած միացութիւնների ռեակցիաները XXIX. Եթիլիալիլ- և ալենային հալոգենիդներում	802
Բոշալյան Ս. Տ., Հախիմյան Հ. Ա., Գրիգորյան Վ. Վ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագավառում . CXIII. Նուկլեոփիլ տեղակալում 3-բուր-2,4-ալկադիենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերում	808
Մալխասյան Ա. Յ., Սուքիասյան Գ. Գ., Մեհրաբյան Լ. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — N,N-Դիէթիլացետամիդի C-ալկիլում α-մեթիլստիրոլով և թուտադիենով	815
Ավետիսյան Ա. Ա., Ճաննապանյան Ա. Ն., Բաշարյան Բ. Է., Իսնայան Մ. Տ. — Հետազոտութիւններ չհագեցած լակտոնների բնագավառում . XXVII. α-կետոնների և ալտիլ մեթիլենային խումբ պարունակող միացութիւնների փոխազդեցութեան ուսումնասիրութիւնը	819
Գրիգորյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — Արիւտուլֆոնաթթվի ածանցյալներ . V. Թ-Դիէթօքսիմեթիլ- և Թ-ֆորմիլպրիմիդիններ մի քանի փոխարկումներ	824
Մարգարյան Է. Ա., Առուստամյան Ժ. Ս., Վասիլյան Ս. Ս., Մարգարյան Կ. Ժ. — Իդրիւնիլինի ածանցյալներ . XI. 1-Արիլալկիլ-4-սպիրոցիկլոհեքսան-6,7-դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոիդրոինոլինների և նրանց մի քանի ածանցյալների սինթեզը և ֆիզիոլոգիական ակտիւնութիւնը	829
Սուֆարյան Է. Բ., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Սայադյան Հ. Գ. — Վինիլացետատ-դիալլիցիանամիդ սոսյոլիմերի սոլիմերանալոգ վերափոխումներ . II. Վինիլացետատ-դիալլիցիանամիդ սոսյոլիմերի ջրային զիսպերսիայի հիդրոլիզը թթվային միջավայրում	836
Բոլսյան Է. Բ., Կոպիլով Վ. Վ. — Դիֆերենցիալ սկանիւրող կալորիմետրիայի մեթոդի օգտագործումը դիֆենիլ-պ-ֆենիլենդիամինի, դիֆենիլբենզոլինոն-դիմինի, յոդի հետ նրանց կոմպլեքսների և մի շարք պոլիմերների ուսումնասիրման համար	842

Կարճ հաղորդումներ

Բաբայան Հ. Գ., Մկրտչյան Ռ. Տ., Տեր-Աստրեւիյան Կ. Ա. — $\text{Rb}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_2\text{LaF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$ համակարգի թմիւական փոխազդեցութեան ուսումնասիրութիւնը	847
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Саакян А. С., Мақташян А. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение поведения метилперекисных радикалов	767
<i>Мурадян А. Г., Морлян Н. М., Бейлерян Н. М., Бадамян Ш. О.</i> — Кинетика каталитического обмена галогена в аллильных галогенидах . .	772

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Мхитарян Р. С., Ярцева Р. Д., Шахназарян А. А.</i> — Исследования растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $-10, 35^\circ$	778
<i>Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т., Мхитарян Л. Ф.</i> — Разделение ионов селена(IV), теллура(IV) и золота(III) методами хроматографии и электрохроматографии на бумаге	783

Органическая химия

<i>Восканян М. Г., Пашаян А. А., Бадамян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXVII. Поведение амбидентного винилалленового карбаниона в реакциях замещения	791
<i>Мкрян Г. М., Гаспарян С. М., Вартанян Л. В., Бададзьян В. А.</i> — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. XXVIII. Исследование реакции Гриньяра с бутен-2-илалкиловыми эфирами	798
<i>Восканян М. Г., Худоян Г. Г., Бадамян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXIX. Каталитическое замещение галогена в этинилаллильных и алленовых галогенидах некоторыми нуклеофилами	802
<i>Кочарян С. Т., Ахиян О. А., Григорян В. В., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXIII. Нуклеофильное замещение в четвертичных аммониевых солях, содержащих 3-хлор-2,4-алкадиенильную группу	808
<i>Малхасян А. Ц., Сукиасян Г. Г., Меграбян Л. А., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N,N-диэтилацетамида α -метилстиролом и бутадиеном	815
<i>Аветисян А. А., Джанджапаян А. Н., Баятян Б. Э., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXVII. Исследование взаимодействия α -кетолов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы	819
<i>Григорян Л. А., Калдрикиян М. А., Ароян А. А.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. V. Некоторые 6-диэтоксиметил- и 6-формил-2-сульфамидопиримидины	824
<i>Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж.</i> — Производные изохинолина. XI. Синтез и фармакологические свойства 1-аралкил-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и некоторых их производных	829
<i>Сафарян Э. Б., Оганесян Г. П., Саядян А. Г.</i> — Полимераналогичные превращения сополимера винилацетат—диаллилцианамид. II. Гидролиз водной дисперсии сополимера винилацетат—диаллилцианамид в кислой среде	836
<i>Бохян Э. Б., Копылов В. В.</i> — Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании дифенил- <i>p</i> -фенилендиамина, дифенилбензохинондиимина, их комплексов с иодом и некоторых полимеров	842

Краткие сообщения

<i>Бабаян Г. Г., Мкртчян Р. Т., Тер-Аракелян К. А.</i> — Исследование химического взаимодействия в системе $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$. . .	767
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Sahakian A. S., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.</i> — Studies of Methyl- peroxide Radicals	767
<i>Mouradian H. G., Morlian N. M., Beylerian N. M., Badanian Sh. H.</i> — The Kinetics of Catalytic Exchange of Halogen in Allyl Haloids	772

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Mchitarian R. S., Yarceva R. D., Shahnazarian A. A.</i> — Solubility Studies of the System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ at -10 and 35°C	778
<i>Galbakian D. S., Yeghiklan R. T., Mkhitarian L. F.</i> — Separation of Sele- nium(IV), Tellurium(IV) and Gold(III) by Paper of Chromatographic and Electrocromatographic Methods	783

Organic Chemistry

<i>Voskanian M. G., Pashayan A. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsa- tured Compounds. XXVII. The Substitution Reaction of Ambident Vi- nylallenic Carbanions	791
<i>Mkrian G. M., Gasparian S. M., Vardanian L. V., Badajian V. H.</i> — The Chemistry of Ethers Containing Unsaturated Groups. XXVIII. Study of Grignard Reaction with Butene-2-ylalkyl Ethers	798
<i>Voskanian M. G., Khudoyan G. G., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsa- tured Compounds. XXIX. The Catalytic Halogen Substitution by Nucleophiles in Ethynylallyl and Allenhalogenides	802
<i>Kocharian S. T., Achintan H. A., Grigorian V. V., Babayan A. T.</i> — Studies of Amines and Ammonium Compounds. CXIII. Nucleophilic Substitution in Ammonium Salts, Containing 3-Chloro-2,4-alkadienyl Group	808
<i>Malkhasian A. Ts., Sukhassian G. G., Mehrabian L. A., Martirosian G. T.</i> — The C-Alkylation of N,N-Diethylacetamide by α -Methylstyrol and Bu- tadiene	815
<i>Avetissian A. A., Janjapantian A. N., Bayatian B. E., Danghian M. T.</i> — Studies of Unsaturated Lactones. XXVII. The Interaction of Compounds Containing Active Methylen Group and α -Ketols	819
<i>Grigorian L. A., Kaldrikian M. H., Horoyan H. A.</i> — Arylsulphonic Acid De- rivatives. V. Some 6-Diethoxymethyl- and 6-Formyl-2-sulphonamidopy- rimidines	824
<i>Markarian E. A., Arustamian Zh. S., Vassilian S. S., Markarian K. Zh.</i> — Iso- quinoline Derivatives. XI. Synthesis and Pharmacological Activity of 1-Arylalkyl-4 - spirocyclohexane-6,7 - dimethoxy-1,2,3,4 - tetrahydroisoqui- nolines and of Some of Their Derivatives	829
<i>Safarian E. B., Hovhannissian G. P., Sayadian H. G.</i> — The Transformations of the Copolymer Vinylacetate-Diallylcianamide. II. Hydrolysis of Dispersed Copolymer Vinylacetate-Diallylcianamide in Aqueous Acidic Solutions	836
<i>Bokhian E. B., Kopilov V. V.</i> — On the Application of the Method of Dif- ferential Scanning Calorimetry for the Studies of Organic and Poly- meric Substances	842

Short Communications

<i>Babayan H. G., Mkrtchian R. T., Ter-Arakellian K. A.</i> — The Study of the Chemical Interaction in the System $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$	847
--	-----