

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.

Խ Մ Բ Կ Դ Բ Ա Կ Ա Ն Կ ՈՒ Ե Փ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Լ. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Ք. Մարտիրոսյան, **Լ. Գ. Մելիքյան**, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Քրճոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Ակոյան, Գ. Գ. Բաբայան, Մ. Օ. Բադանյան (зам. главного редактора),
Ս. Ա. Վարտանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Ինձիկյան (глав. редактор),
Դ. Վ. Կրմոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Դ. Մարտիրոսյան, **Լ. Գ. Մելիքյան**, Վ. Ա. Մուսախանյան, Վ. Մ. Թարյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь), Գ. Ա. Շուխադյան

Խմբագրությունը գտնվում է Երևան-19, Բարեկամություն, 24րդ, հեռ. 56-08-31

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

РАЗВИТИЕ ХИМИИ В АРМЕНИИ
В ДЕВЯТОЙ ПЯТИЛЕТКЕ

В директивах XXIV съезда КПСС были определены высокие темпы химизации народного хозяйства — одного из главных направлений технического прогресса в нашей стране, способствующего интенсификации и ускорению развития промышленности, а также повышению благосостояния населения. Научно-технический прогресс в этом направлении в значительной мере определяется уровнем развития фундаментальных исследований в области химии и химической технологии.

Особое внимание было обращено на необходимость обеспечения максимального удовлетворения потребностей народного хозяйства в продукции малотоннажной химии, расширения исследований в области синтеза химических соединений с комплексом новых свойств.

Многоплановость использования веществ тонкого органического синтеза и продукции малой химии делает необходимым дальнейшее расширение научных исследований в области теоретической и прикладной органической химии. В научном аспекте для тонкого органического синтеза характерны два определяющих направления: поиск новых реакций и методов для создания новых и совершенствования уже имеющихся технологических процессов, с одной стороны, и целевой синтез новых веществ, обладающих заданным комплексом физико-химических и биологических свойств — с другой. В этом плане в девятой пятилетке обширные исследования были проведены химиками Советской Армении.

Так, в ИТОХ АН Арм. ССР продолжались работы по изучению зависимости биологической активности органических веществ от их строения, предусматривающие целенаправленный синтез многочисленных рядов новых соединений, изучение их стереохимии и взаимодействия с рецепторами.

Полученные в институте [1, 2] в различной степени гидрированные производные изохинолина со спироциклоалкенильными и алкильными заместителями в положении 4 и бензазепины со спироциклоалкановыми заместителями позволили выявить новые активные спазмолитические, антиаритмические и другие биологически активные вещества.

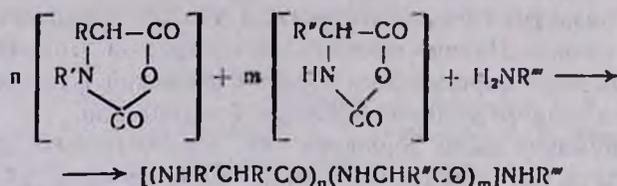
Исследование путей синтеза производных арилалкиламинов и аминоэфиров со свободной гидроксильной группой как в ароматическом ядре, так и в алифатической части молекулы привело к соединениям, специфически действующим на сосудистую систему [3, 4].

С целью изыскания новых противоопухолевых препаратов синтезированы алкоксибензильные производные пиримидина, пурина, пиперидина [5—7], а также ряда N-замещенных 5-фторурацилов. Оказалось,

что последние проявляют равную с 5-фторурацилом противоопухолевую активность и менее токсичны по сравнению с ним.

В ходе исследований по получению новых антибактериальных [8], антигистаминных [9], гипотензивных [10] и гипогликемических [11] препаратов из ряда производных гуанидина отобран препарат с большей гипотензивной активностью, чем известный симпатолитик октадин.

Синтезирован ряд полипептидов, содержащих на С-конце остатки цитотоксических групп. Исследовано влияние пептидной цепи и конфигурации фрагментов α -аминокислот на токсичность и противоопухолевую активность полученных соединений [12, 13].



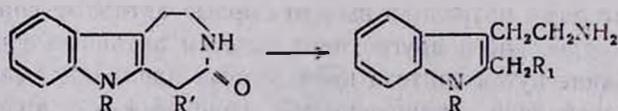
Установлена возможность протекания амидоэфирной и гидразидоэфирной перегруппировок в случае ди(2-хлорэтил)аминов и -бис(2-хлорэтил)гидразидов некоторых полипептидов [14—16].

С целью получения аминоэфиров аминокислот и пептидов изучено взаимодействие N-замещенных α -аминокислот с аминоспиртами и дипептидами и аминоэфиров аминокислот с N-замещенными аминокислотами [17, 18].

Изучалась перегруппировка четвертичных аммониевых солей, полученных из бензгидрилхлоридов и аминоспиртов. Установлено, что конечными продуктами являются гидрохлориды аминоэфиров, бензгидролы, бензгидрилхлориды и продукты расщепления промежуточных веществ [19, 20].

В области биологически активных производных индола синтезированы новые диастереомерные индолохинолизидиновые соединения [21]. Разработаны пути синтеза аналогов гексагидроинхимбана с угловой метильной группой в положении 3 [22] пентациклических оснований с пяти- и семичленными циклами.

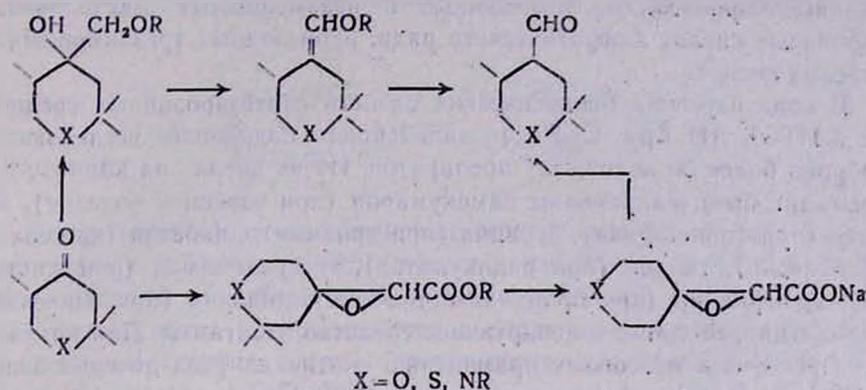
Размыканием азепинового цикла оксоазепиноиндолов получены новые 2-замещенные триптамины [23].



Внутримолекулярной двойной циклизацией 2-(3-хлоркритил)- β -фенилпропионовой кислоты синтезирован 3-кето-9H-1,2,3,9a-тетрагидрофлуорен, стереонаправленным восстановлением производных которого получены *цис*- и *транс*-инденоазепины [24, 25].

С. А. Вартамяном с сотр. проводились исследования в области моноциклических гетероциклов. Разработан общий метод получения сте-

реоизомеров серу-, азот- и кислородсодержащих шестичленных гетероциклических 4-альдегидов из соответствующих кетонов по следующей общей схеме и изучены их химические превращения [26—35]:



Формилированием тетрагидропиранов в присутствии алкоголята натрия в эфире получены отдельные кетоальдегиды [36], которые вступают в реакцию циклизации с гидразингидратом, фенолгидразином, гидроксиламином, тиомочевинной, гуанидином, фенилендиаминном с образованием соответствующих пиразолов, оксазолов, пиримидинов и азепинов [37, 38].

Исходя из *цис*- и *транс*-1,2,5-триметил-4-пиперидонов и 2,5-диметилтетрагидротииопиран-4-онов получены соответствующие *цис*- и *транс*-производные 4,4-дизамещенных пиримидинов и тииопиранов [39].

В институте проводились также исследования по выделению, выяснению строения, изучению химических и биологических свойств природных соединений, модификации их структур с целью получения фармакологически активных препаратов. Выявлен ряд перспективных алкалоидов и растений, продуцирующих лактоны.

Выделено из разных растений семь новых сесквитерпеновых и дитерпеновых лактонов, установлена структура трех из них. Из пяти видов семейства макоцветных выделено 16 алкалоидов, из них для четырех новых выяснено строение [40, 41]. Расшифрована структура нового тетрациклического тритерпенола, полученного из василька.

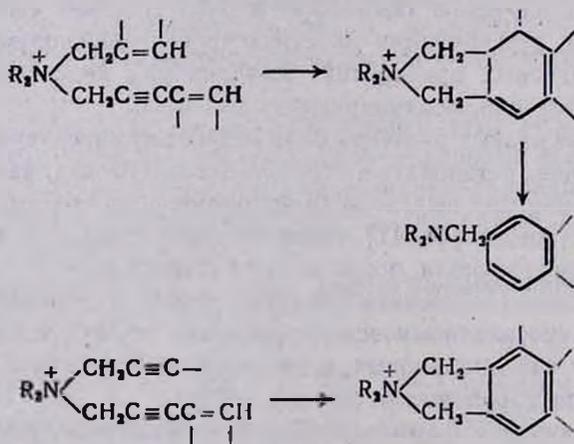
Фотохимическим изучением растений семейств маковых и маревых показано, что хемотаксономическим признаком первых является, наряду с содержанием изохинолиновых алкалоидов, также наличие *n*-нонакан-10-ола, а для маревых — бетаина [42].

С целью изучения фармакологических свойств получен ряд модифицированных производных алкалоидов анабазина и лупинина. Синтезировано более 70 новых *N*-алкоксиарилацил(и арилалкил)анабазинов, полиметиленисанабазиннов и раскрытием пиперидинового цикла *N*-метиланабазина — замещенных β -(5-метиламинопентен-1-ил)пиридинов. Получено более 50 новых аминоэфиров и аминоспиртов, содержащих хинолизидиновый цикл, и изучена их стереохимия [43—45].

Продолжались исследования по получению новых полусинтетических пенициллинов. Были получены 4- и 4,5-замещенные фурил-, фурил-этинил-, фурилпропил-, тетрагидрофурилпенициллины, а также пенициллины — производные замещенных и незамещенных двухосновных карбоновых кислот алифатического ряда, производных трехзамещенных α-кетокислот.

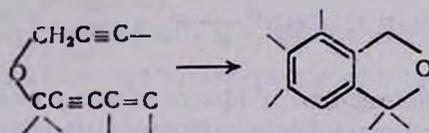
В ходе изучения биологических свойств синтезированных соединений в ИТОХ АН Арм. ССР для дальнейшего подробного исследования отобрано более 30 активных препаратов. Из их числа на клинические испытания были направлены димекумарон (при язвенной болезни), мексидин (при стенокардии), буванид (при аритмии), диабетин (при сахарной болезни), гнодин (при радикулитах), этосукцинимид (при эпилепсии), арпефиллин (при бронхиальной астме), индохин (при психозах), антибиотик фециллин, тонизирующее средство изоктамин. Для препарата разрешены к массовому применению — этпенал (для лечения болезни Паркинсона) и пуфемид (для лечения эпилепсии).

Исследования химии непредельных соединений, развивающейся за последние годы бурными темпами, представляют собой одно из основных направлений органической химии в Армении. Работы в этой области успешно развиваются в ИОХ АН Арм. ССР. Особенно интересные результаты были получены при исследовании области применения открытой А. Т. Бабаян с сотр. катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации солей аммония, в результате чего были разработаны удобные методы синтеза солей *изо*- и бензизоиндолина и их дигидропроизводных, а также ароматических углеводородов [46—54], некоторые из которых проявляют высокую сердечнососудистую активность.



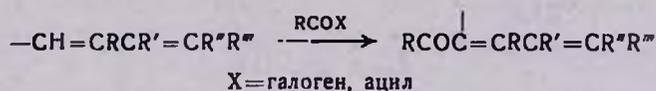
На многих примерах осуществлена термическая циклизация солей аммония, содержащих в качестве диенового фрагмента 2,4-алкадиенильную, фурфурильную, тинильную, нафтильную и бензильную группы, приводящая к образованию производных гидроизоиндолина, эпокси- и эпигноизоиндолина [55—64].

Определенный интерес представляет также внутримолекулярная термическая циклизация пропаргиловых эфиров винил-, изопропенил- и фенилэтинилкарбинолов. В результате этой реакции получены фталаны и бензифталаны с различными функциональными заместителями [65, 66].

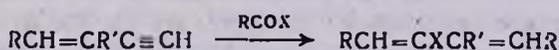


За последние годы проведен ряд исследований в области реакций радикального и ионного присоединения к различным единам и диенам. Было показано, что эфиры и амид трихлоруксусной кислоты, трихлор-ацетонитрил гладко присоединяются к различным диенам и единам с образованием в первом случае производных хлоралкиловых кислот и алленовых, во втором [67—70].

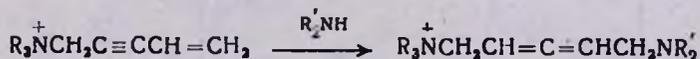
Установлено, что галогенангидридами и ангидридами алканкарбоновых кислот диены ацилируются с образованием замещенных бутадил-енилкетонс [71—75] по схеме



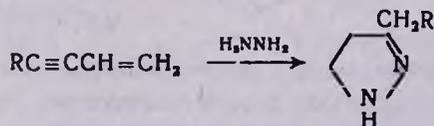
Та же реакция в случае енинов приводит к алкилгалогеналкадиенил-кетонам [71, 73, 76].



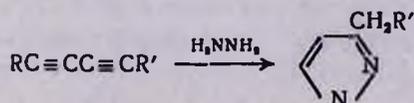
Изучалось присоединение вторичных аминов к солям триалкил-4-пентен-2-иниламмония, приводящее к соединениям с алленовой группировкой [77, 78].



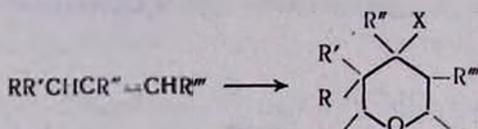
С. Г. Мацюаном и Э. Г. Дарбиняном обнаружена новая реакция образования производных пиразолина при присоединении гидразина к винилацетиленовым углеводородам и карбинолам [79—81].



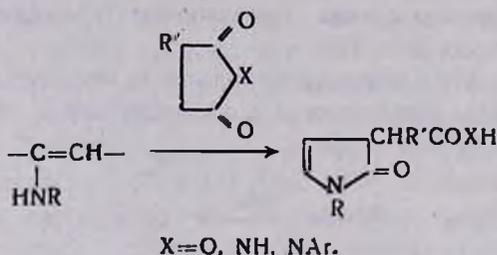
Ими же разработаны методы синтеза замещенных пиразолов из диациетиленовых соединений [82—84].



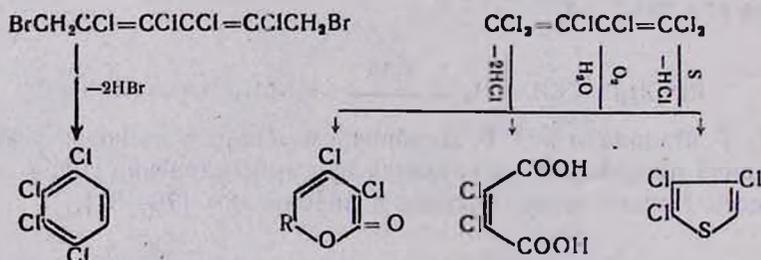
Разработан метод получения производных тетрагидропирана на основе реакции циклоприсоединения *бис*-галогеналкиловых эфиров к олефинам, содержащим аллильный водород [85—88].



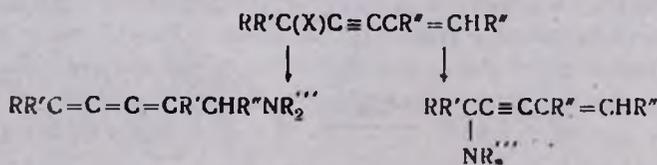
Исследовано нуклеофильное присоединение иминов и енаминов к электрофильным олефинам. Установлено, что реакция с ангидридами и имидами ненасыщенных дикарбоновых кислот, приводящая к образованию пятичленных лактонов, является общей для аминопроизводных β -дикарбонильных соединений и производных 1-метил-3,4-дигидроизохинолина [89—92].

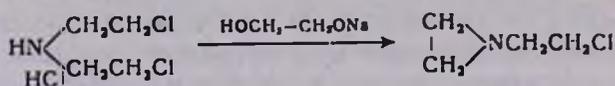


Значительные успехи достигнуты А. Н. Акопяном и сотр. в области синтеза и превращений полихлоридов на базе 1,1,2,3-тетрахлорбутадина-1,3 и 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4. Особого внимания заслуживают синтез пиранов-2 и аддуктов на их основе [93, 94], получение чистого винциального тетрахлорбензола [95] мукохлорной кислоты [96], 2,3,4-трихлортиофена и серусодержащих мономерных и полимерных соединений на его основе.



В результате исследований реакции замещения галогена аминами в функционально замещенных винилацетиленовых галогенидах найдены пути синтеза кумуленовых и винилацетиленовых аминов [97—99].

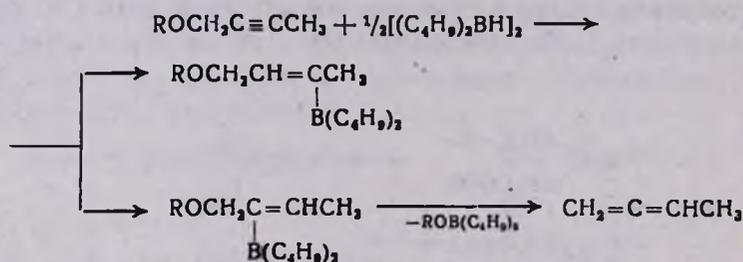




Раскрытием этиленминного цикла N-(β-хлорэтил) алкилэтилениминов с помощью роданистоводородной кислоты получен класс потенциально биологически алкилирующих веществ, содержащих в молекуле одновременно β-хлорэтильную и β-роданалкилирующую группу [115].

Проводились исследования по синтезу полимеров методом окислительной дегидрополиконденсации. Разработаны пути синтеза растворимых полимеров и сополимеров с диацетиленовыми группировками. Выявлен интересный факт образования макроциклических полимеров [116—121]. Синтезированы новые полисопряженные полимеры, обладающие парамагнитными и полупроводниковыми свойствами [122, 123].

В институте проводились также исследования по элементоорганическим соединениям. Изучалось взаимодействие ди- и триалкилборанов с ненасыщенными аминами и эфирами. Установлено, что третичные амины с γ,γ-диметилаллильной или кротильной группами изомеризуются боранами в соответствующие енамины [124]. Сходно построенные эфиры в аналогичных условиях реакции расщепляются с образованием изоамилена или бутена-1 и соответствующего диалкилалкоксиборана [125—127]). Реакции эфиров с ди- и триалкилборанами протекают посредством гидроборирования-расщепления и переалкилирования-(борана)-расщепления, соответственно. Аналогично протекает реакция с алкилбутин-2-иловыми эфирами. В этом случае были выделены промежуточные продукты гидроборирования или переалкилирования—β-алкоксибораны [128].

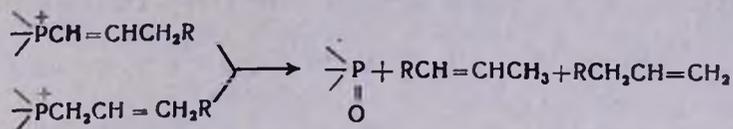


Для алкил-3-хлорбутен-2-иловых эфиров установлено, что на второй стадии реакции имеет место исключительное отщепление атома хлора, а не эфирной группы [129].

Осуществлено восстановление α-хлоралкиловых эфиров тетра-*n*-бутилдигидробораном в простые эфиры [130].

В области фосфорорганических соединений установлен химизм образования этилена из четвертичных фосфониевых солей с β-галонд- или β-алкокси(арокси)этильной группой. Показано, что образование этилена и анионизация заместителя представляют собой одностадийный синхронный процесс [131].

Найдено, что при щелочном расщеплении четвертичных фосфониевых солей с α , β - или β , γ -непредельной группой наряду с обычными продуктами расщепления (алкенами-1 или алкенами-2, соответственно) образуются их изомеры (алкены-2 или алкены-1) [132, 133].



Г. Т. Есяном с сотр. на базе циануровой кислоты получены медно-аммиачные цианураты, могущие найти применение в качестве пигментов для различных красок и пластмасс [134]. Синтезирован также ряд замещенных аллил- и бензилизоциануратов [135—138].

На кафедре органической химии химического факультета ЕГУ проводились исследования по синтезу бутенолидов разнообразного строения [139—143], окси- и тиохинолинов [144—148]. Разработаны методы синтеза многофункционально замещенных насыщенных и ненасыщенных лактонов [149—152], а также N- и N,N'-замещенных пирролидонов, бис-пирролидонов, 1,4-пентадиолов и тетрагидрофуранов [153, 154].

Проводились исследования по синтезу и превращениям непредельных дикарбоновых кислот, кетонов, лактонов кислот и других производных [155—162].

На кафедре органической и физической химии Армянского педагогического института исследовались реакции электрофильного, радикального, ионо-радикального, 1,3-биполярного присоединения к галогендиенам. Показано, что направление присоединения различных реагентов к галогеналкадиенам при отсутствии стерических факторов определяется распределением в молекуле энергии локализации, а не величинами зарядов на атомах углерода [163—168].

Целенаправленные исследования по синтезу пестицидов ведутся на кафедре общей химии Армянского сельскохозяйственного института. В ходе этих исследований установлено, что цианалкилполуацетали хлораля подвергаются внутримолекулярной циклизации, образуя 2-трихлорметил-4-оксо-5,5-диалкилдioxсоланы-1,3 [169]. С помощью реакции гетероциклизации взаимодействием с хлористым тиоилом и сульфурилом из циангидринов получены 2-оксо(диоксо)-4-хлор-1,2,3-оксотиазолы-3 [170, 171], а из α -аминонитрилов — хлортиадиазолы-2 [172]. Исходя из тиоанилинов получены малодоступные производные 1,2,3-оксатиазолидинов и 1,2,5-тиазолидинов.

Значительные успехи достигнуты в области хлор-симм-триазинов. Разработаны удобные препаративные способы синтеза солей тиурония и тиоциануровой кислоты [173—175]. Помимо самостоятельного интереса, в качестве физиологически активных соединений указанные соли служат ценными исходными веществами для получения меркапто-, метилтио- и карбалдокситио-симм-триазинов и продуктов их превращений [176—178]. На основе проведенных исследований найдены фунгициды, гербициды и стимуляторы роста растений.

Интенсивные исследования проводились в течение последних пяти лет и в областях химической физики и физической химии. В преобразованной в Институт химической физики в 1975 г. лаборатории химической физики АН Арм. ССР важные результаты получены при изучении ценных разветвленных процессов методом ЭПР [179]. Обнаружены ведущие активные центры — атомы и радикалы в реакциях горения водорода, сероуглерода, сероводорода, окиси углерода и т. д. Изучены закономерности накопления этих частиц в процессе окисления.

Большое значение имеет разработанный в институте кинетический метод вымораживания радикалов с последующей радиоспектрометрической регистрацией парамагнитных частиц, позволяющий подойти к решению проблемы исследования большого класса цепных неразветвленных и вырожденно-разветвленных газофазных реакций, находящихся до этого вне области применения метода ЭПР. Путем вымораживания и накопления радикалов из зоны газофазной реакции удалось не только обнаружить ведущие активные центры, но и изучить элементарные стадии процессов, в которых участвуют радикалы [179, 180]. С помощью нового метода обнаружены основные активные центры в реакциях окисления водорода, углеводородов и промежуточных продуктов, образующихся в ходе их окисления: алкильные, перекисные (O_2 , HO_2), алкоксильные и другие радикалы. Оказалось, что вопреки сложившимся представлениям перекисные радикалы O_2 в ходе окисления углеводородов распадаются с трудом и поэтому накапливаются в зоне реакции в значительных концентрациях (более 10^{13} *част/см³*), взаимодействуя между собой с образованием более активных алкоксильных радикалов, продолжающих цепи. Обнаружено новое явление, заключающееся в том, что надкислоты, образующиеся при окислении альдегидов, при низких температурах распадаются на поверхности реактора с образованием свободных радикалов, переходящих с поверхности в объем. Этот процесс обеспечивает разветвление цепей при сравнительно низких температурах и может быть использован для инициирования различных газофазных реакций.

Новая методика позволила впервые экспериментально изучить самую медленную стадию цепной реакции — стадию зарождения цепей.

Цикл работ посвящен изучению элементарных реакций атомов и радикалов с молекулами различных соединений.

Наряду с исследованиями механизмов газофазных процессов начаты работы по горению в конденсированной фазе, с целью получения ценных неорганических соединений методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) [181]. Впервые методом СВС синтезированы гидриды циркония и ряда переходных и редкоземельных металлов. Проведена большая работа по разработке технологии синтеза дисилицида молибдена.

На кафедре физической химии Ереванского университета исследовались кинетика и механизм окисления аминов, спиртов, аминокспиртов и аминокислот персульфатом калия, перекисью бензоила и гидропере-

кисью трибутила в водных и неводных растворах на уровне элементарных актов [182—192]. Показано, что потенциал ионизации аминов является количественным критерием, позволяющим подобрать пары амин—перекись, способные генерировать свободные радикалы [193]. Установлено, что эти окислительно-восстановительные реакции протекают одновременно по нерадикальному и радикальному механизмам.

Изучена кинетика полимеризации акриламида, винилацетата, метилметакрилата и стирола в массе, растворе и водных эмульсиях, инициированной системами амин—перекись и УФ-светом [194—204]. Пользуясь элементарными константами роста и обрыва цепи на примере полимеризации винилацетата показано большое влияние конформации макрорадикалов на скорость и среднюю степень полимеризации.

На кафедре аналитической химии ЕрГУ разработаны новые высокочувствительные экстракционно-фотометрические методы определения редких элементов (рения, таллия, золота, галлия, тантала, урана и др.) с использованием в качестве реагентов основных красителей.

Показана применимость разработанных методов к анализу минерального сырья Арм. ССР. Выполнены работы, касающиеся механизма и особенностей упомянутых экстракционно-фотометрических методов, представляющие собой новое слово в указанной области аналитической химии [205—208].

Совместное определение нескольких элементов из одной навески в настоящее время является одним из основных вопросов органического анализа. В течение 1971—1975 гг. в лаборатории органического анализа под руководством А. А. Абрамяна разработаны новые методы совместно определения углерода и водорода; углерода, водорода и галогенов; углерода, водорода и серы; азота и серы; азота и галогенов в органических соединениях [209—216].

В девятой пятилетке широкое развитие получила также химическая индустрия Армении. В полную мощь начал работать Ереванский завод химреактивов. Многие производства были переведены на новое сырье—природный газ. Приближается к завершению строительство одного из крупных комбинатов СССР — Разданского химического комбината. Расширился ассортимент витаминного завода.

В проекте Центрального Комитета Коммунистической партии СССР «О главных направлениях развития народного хозяйства на 1976—1980 гг.» к XXV съезду Коммунистической партии предусматривается дальнейший бурный рост химической промышленности в республике, а также развитие науки, в том числе химической. Ученые республики полны решимости приложить все старания, чтобы вовремя и качественно завершить десятую пятилетку развития народного хозяйства.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
2. Э. А. Маркарян, А. А. Агекян, Арм. хим. ж., 27, 687 (1974).

3. Э. А. Маркарян, Е. А. Аракелян, Р. А. Александян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 28, 48 (1975).
4. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Лвакян, А. Л. Калдрикян, Авт. свид. СССР 2109461 (1975).
5. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 969 (1974).
6. А. А. Ароян, Н. Г. Карапетян, М. С. Кример, Арм. хим. ж., 27, 1027 (1974).
7. Р. Г. Мелик-Оганджян, Р. Г. Мирозян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 53 (1975).
8. А. А. Ароян, Н. С. Ирадян, Арм. хим. ж., 28, 709 (1975).
9. М. А. Ирадян, Р. А. Ароян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 85 (1973).
10. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Р. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 136 (1975).
11. П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 132 (1975).
12. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акопян, Дж. А. Герасимян, Арм. хим. ж., 27, 1056 (1974).
13. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акопян, Дж. А. Герасимян, Арм. хим. ж., в печати.
14. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Арм. хим. ж., 28, 135 (1973); 27, 896 (1974); 28, 662 (1975).
15. Б. Т. Гарибджанян, А. Л. Чачоян, Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Биол. ж. Армении, 27, 113 (1974).
16. Ц. Е. Агаджанян, Арм. хим. ж., 25, 1037 (1972).
17. О. Л. Мнджоян, С. А. Казарян, Арм. хим. ж., 26, 395 (1973).
18. О. Л. Мнджоян, С. А. Казарян, Арм. хим. ж., 28, 57 (1975).
19. Н. А. Бабилян, А. А. Гамбуриян, Д. Х. Шаалуни, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 28, 164 (1973).
20. А. А. Гамбуриян, Н. А. Бабилян, Ю. Э. Тер-Захарян, Л. А. Шатверова, О. Л. Мнджоян, Хим. фарм. ж., 1, 22 (1975).
21. Ф. Р. Широян, В. Т. Аветян, Л. В. Хажакян, Арм. хим. ж., 27, 61 (1974).
22. Ф. Р. Широян, В. Т. Аветян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 978 (1974).
23. Л. С. Галстян, Г. Л. Папаян, Арм. хим. ж., 27, 331, 776 (1974).
24. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 944 (1973).
25. А. П. Бояхчян, Л. В. Хажакян, К. С. Лусарарян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 1026 (1973).
26. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 24, 279 (1971).
27. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
28. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, А. П. Мкртчян, Арм. хим. ж., 24, 503 (1971).
29. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 24, 425 (1971).
30. С. А. Вартамян, Л. О. Аветян, А. С. Норавян, Арм. хим. ж., 25, 431 (1972).
31. А. С. Норавян, Л. О. Аветян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 22, 38 (1973).
32. А. С. Норавян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 498 (1974).
33. А. С. Норавян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 50 (1974).
34. А. С. Норавян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 130 (1974).
35. А. С. Норавян, Р. А. Куроян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 29² (1975).
36. А. С. Норавян, Р. Г. Мирзоян, Ш. П. Мамбреян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 581 (1974).
37. А. С. Норавян, Ш. П. Мамбреян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 146 (1975).
38. А. С. Норавян, Ш. П. Мамбреян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 224 (1975).
39. А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 216 (1975).
40. V. A. Mnatsakanian, V. Preininger, V. Simanek, A. Klasek, L. Dolejs, F. Santavy, Tetrah. Letters, 1974, 851.
41. В. А. Мнацаканян, Л. В. Ревазова, Арм. хим. ж., 26, 914 (1973); 27, 208 (1974); 27, 396 (1974).

42. Т. А. Цуликян, М. П. Унанян, С. С. Маркосян, Г. А. Дашьян, В. А. Мнацаканян, Арм. хим. ж., 27, 529 (1974).
43. В. А. Мнацаканян, А. С. Арутюнян, Р. А. Алексанян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 25, 66 (1972).
44. В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, Э. Ю. Агабабян, Арм. хим. ж., 26, 325 (1973).
45. Л. С. Арутюнян, К. С. Лусарарян, В. А. Мнацаканян, Арм. хим. ж., 26, 868 (1973).
46. Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, А. Т. Бабалян, ЖОРХ, 10, 46 (1974).
47. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, ДАН Арм. ССР, 52, 281 (1971).
48. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, ЖОРХ, 9, 467 (1973).
49. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Авт. свид. СССР 382623; Бюлл. изобр. № 23 (1973).
50. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Р. П. Бабалян, ЖОРХ, 10, 1638 (1974).
51. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Р. П. Бабалян, ЖОРХ, 1976, в печати.
52. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОРХ, 7, 2253 (1971).
53. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).
54. С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 861 (1974).
55. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 24, 12, 1077 (1971).
56. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм. ССР, 55, 4, 204 (1972).
57. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, ЖОРХ, 9, 1149 (1973).
58. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, ЖОРХ, 8, 1156 (1973).
59. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, Арм. хим. ж., 27, 43 (1974).
60. К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабалян, ЖОРХ, 10, 1642 (1974).
61. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, ЖОРХ, 10, 2082 (1974).
62. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 27, 485 (1974).
63. К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 587 (1974).
64. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм. ССР, 58, 38 (1974).
65. С. Г. Мацолян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 215 (1973); 26, 822 (1973).
66. Л. А. Акопян, Дж. И. Гезалян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 27, 764 (1974); 27, 763 (1974); 28, 73 (1975).
67. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971).
68. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 802 (1972).
69. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, Арм. хим. ж., 27, 288 (1974).
70. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, К. Л. Саркисян, Арм. хим. ж., 27, 479 (1974).
71. Ш. О. Баданян, К. Л. Саргсян, А. А. Геворкян, ЖОРХ, 6, 397 (1970).
72. Ш. О. Баданян, К. Л. Саргсян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 589 (1971).
73. Ш. О. Баданян, К. Л. Саргсян, А. А. Геворкян, ЖОРХ, 7, 662 (1971).
74. Ш. О. Баданян, К. Л. Саргсян, Арм. хим. ж., 26, 817 (1973).
75. Ш. О. Баданян, К. Л. Саргсян, Арм. хим. ж., 26, 925 (1973).
76. Ш. О. Баданян, К. Л. Саргсян, Арм. хим. ж., 26, 733 (1973).
77. С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, А. Т. Бабалян, ЖОРХ, 9, 678 (1973).
78. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, Арм. хим. ж., 26, 244 (1973).
79. Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 23, 160 (1970).
80. Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 28, 287 (1975).
81. С. Г. Мацолян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР 348561; Бюлл. изобр. № 25 (1972).
82. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 23, 640 (1970).
83. С. Г. Мацолян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ЖПХ, 44, 921 (1971).
84. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Г. А. Элиазян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 24, 744 (1971).
85. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997.

86. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1972).
87. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 718 (1972).
88. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 623 (1972).
89. Л. А. Нерсисян, С. Г. Агбальян, Арм. хим. ж., 23, 918 (1970).
90. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 22, 425 (1969).
91. Л. А. Нерсисян, С. Г. Агбальян, Арм. хим. ж., 23, 741 (1970).
92. С. Г. Агбальян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
93. А. И. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОРХ, 9, 559 (1973); Авт. свид. СССР 370205; Бюлл. изобр. № 11 (1973).
94. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, Изв. АН Арм. ССР, 26, 747 (1973).
95. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, С. Г. Конькова, Изв. АН Арм. ССР, 25, 995 (1972); Авт. свид. СССР 257483; Бюлл. изобр. № 36 (1970).
96. А. Н. Акопян, С. Г. Конькови, Э. А. Арутюкян, ЖОРХ, 10, 2225 (1974).
97. Ш. О. Баданян, С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
98. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худолн, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
99. Ш. О. Баданян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 25, 657 (1972).
100. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
101. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
102. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974).
103. Ш. О. Баданян, А. П. Хримян, Арм. хим. ж., 27, 625 (1974).
104. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 2 (1976).
105. М. Г. Восканян, А. А. Пашиян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 623 (1974).
106. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 791 (1975).
107. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 546 (1975).
108. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
109. С. Т. Кочирян, О. А. Ахипян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалн, Арм. хим. ж., 28, 868 (1975).
110. А. Т. Бабалн, Дж. В. Григорян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм. ССР, 48, 169 (1974).
111. А. Т. Бабалн, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджянн, ДАН Арм. ССР, 15, 100 (1974).
112. М. Г. Аветян, С. Г. Мацолян, Авт. свид. СССР 237202; Бюлл. изобр. № 9 (1969).
113. М. Г. Авегян, О. С. Цатинян, С. Г. Мацолян, Авт. свид. СССР 376356; Бюлл. изобр. № 17 (1973).
114. М. Г. Аветян, О. С. Цатинян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 27, 31 (1974).
115. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацолян, Авт. свид. СССР 345142; Бюлл. изобр. № 22 (1972).
116. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацолян, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт, т. 1, 1969, стр. 199.
117. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., Б12, 611 (1970).
118. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., Б13, 350 (1971).
119. Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., 10, 752 (1972).
120. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, И. С. Цитурян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., Б15, 29 (1973).
121. Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., Б15, 701 (1973).
122. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Ш. Т. Егуртджян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., А17, 1072 (1975).
123. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацолян, Высокомоле. соед., А17, 2517 (1975).
124. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 930 (1973).
125. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 855 (1973).

126. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 116 (1975).
127. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 120 (1975).
128. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 188 (1976).
129. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 48 (1976).
130. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, Л. Ш. Айрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 809 (1974).
131. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1051 (1973).
132. Р. А. Хачатрян, А. А. Симонян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1030 (1973).
133. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 593 (1974).
134. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, В. П. Куколев, А. Ю. Степанян, Г. А. Исаян, А. А. Саркисян, Авт. свид. СССР 363731; Бюлл. изобр. № 4 (1973).
135. Г. Т. Есаян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
136. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Г. А. Исаян, Р. С. Мкртчян, С. Р. Апинян, Арм. хим. ж., 28, 332 (1975).
137. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Г. А. Исаян, Авт. свид. СССР 381668; Бюлл. изобр. № 22 (1973).
138. А. Г. Саядян, К. С. Қочарян, В. А. Даниелян, Г. А. Исаян, А. А. Бабаян, Р. С. Мкртчян, Авт. свид. СССР 458561; Бюлл. изобр. № 4 (1975).
139. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 9, 149 (1973).
140. А. А. Аветисян, А. И. Джанджапанян, Л. Е. Асцатрян, М. Т. Дангян, ХГС, 1974, 310.
141. А. А. Аветисян, А. И. Джанджапанян, Г. Г. Токмаджян, М. Т. Дангян, ХГС, 1974, 889.
142. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 414254; Бюлл. изобр. № 5 (1973).
143. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 382618; Бюлл. изобр. № 23 (1973).
144. Л. В. Гюльбудагян, К. О. Қиралиджян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1970, 966.
145. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1972, 534.
146. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1973, 336.
147. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагателян, ХГС, 1973, 84.
148. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1972, 975.
149. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 399274; Бюлл. изобр. № 33 (1973).
150. М. Г. Залинян, Ш. А. Қазарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 313434; Бюлл. изобр. № 36 (1971).
151. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 47583; Бюлл. изобр. № (1975).
152. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 464175; Бюлл. изобр. № (1975).
153. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 868 (1974).
154. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 518 (1972).
155. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 250899; Бюлл. изобр. № 27 (1969).
156. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 353938; Бюлл. изобр. № 30 (1972).
157. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. Т. Дангян, М. А. Манукян, Авт. свид. СССР 350784; Бюлл. изобр. № 27 (1972).
158. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 301332; Бюлл. изобр. № 14 (1971).
159. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР 275062; Бюлл. изобр. № 22 (1970).
160. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, К. С. Бадалян, М. Т. Дангян, ХГС, 1971, 1590.

161. Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 1774 (1971).
162. Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11, 35 (1975).
163. С. В. Тоганян, Р. М. Испириян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 421 (1971).
164. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 594 (1972).
165. Р. М. Испириян, Ф. А. Мартиросян, Р. П. Закарян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 313 (1972).
166. Г. А. Худавердян, К. М. Авоян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 1063 (1971).
167. Ф. А. Мартиросян, Р. М. Испириян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 697, 884. 975 (1971).
168. Ф. А. Мартиросян, Р. М. Испириян, В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 7, 1998 (1971).
169. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, ХГС, 1974, 180.
170. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 233 (1975).
171. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 311 (1975).
172. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 412 (1975).
173. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Авт. свид. СССР 244338; Бюлл. изобр. № 1 (1976).
174. В. В. Довлатян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 174 (1971).
175. В. В. Довлатян, Дж. А. Мецбурян, Авт. свид. СССР 419116 (1973).
176. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авт. свид. СССР 245792; Бюлл. изобр. № 20 (1969).
177. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).
178. В. В. Довлатян, Дж. А. Мецбурян, Я. А. Сенкеримян, А. Б. Назарян, Авт. свид. СССР 451327 (1974).
179. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.
180. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 48, 3030 (1972).
181. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН СССР, 204, 366 (1972).
182. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 43, 32 (1971); 44, 224 (1972).
183. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, Э. А. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 1039 (1971).
184. Дж. Г. Чимаритян, Н. М. Бейлерян, Э. А. Мкртчян, Арм. хим. ж., 27, 819 (1974).
185. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджянян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 485 (1972).
186. Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 1131 (1972).
187. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 44, 161 (1972).
188. Р. О. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 531, 685 (1973).
189. А. А. Мартиросян, О. А. Вардапетян, Н. М. Бейлерян, ЖФХ, 27, 2082 (1973).
190. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Теория и практика жидкофазного окисления, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 273.
191. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 16, 37 (1975).
192. Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 649 (1972).
193. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128 (1971); № 3, 122 (1971).
194. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568, 922 (1972).
195. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
196. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
197. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
198. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
199. Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 28, 805 (1973).
200. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
201. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 24, 203 (1971); 25, 102 (1972).
202. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Григорян, Высокотемп. соед., 16Б, 540 (1974).

203. *Н. М. Бейлерян, Р. А. Егоян, Г. А. Маркарян*, Арм. хим. ж., 26, 442, 985 (1973); 27, 369 (1974).
204. *Р. В. Есоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Адамян, С. А. Разадян, В. А. Даниелян*, Арм. хим. ж., 28, 89 (1975).
205. «Успехи аналитической химии», М., Изд. «Наука», 1974, стр. 188.
206. Уч. зап. ЕГУ, 1974, № 3, стр. 88.
207. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов*, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
208. *В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян*, Арм. хим. ж., 27, 825 (1974).
209. *А. А. Абрамян*, Совместное количественное микроопределение элементов в органических соединениях, Ереван, 1974.
210. *А. А. Абрамян, М. А. Балян*, Арм. хим. ж., 26, 384 (1973).
211. *А. А. Абрамян, С. М. Аташян*, Арм. хим. ж., 27, 740 (1974).
212. *А. А. Абрамян, А. А. Кочарян*, Арм. хим. ж., 27, 745 (1974).
213. *А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, А. С. Тевосян*, Арм. хим. ж., 27, 832 (1974).
214. *А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. С. Тевосян*, ЖАХ, 30, 817 (1975).
215. *А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян*, Арм. хим. ж., 28, 614 (1975).
216. *А. А. Абрамян, С. М. Аташян*, Арм. хим. ж., 28, 699 (1975).

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+547.466.22

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА И ЭМУЛЬГАТОРА НА
 КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦИНА
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ Ag^+

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 X 1974

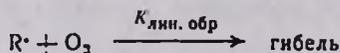
Изучена кинетика окисления глицина персульфатом калия в водных растворах на воздухе. Макрокинетика этой реакции как на воздухе, так и в бескислородной среде описывается одним и тем же уравнением

$$W = K_{эф} [P]_0 [Хелат]_0 \quad (1)$$

причем

$$K_{эф(He)} > K_{эф(возд.)}$$

Рассчитано значение константы элементарного акта



где $R \cdot$ — радикал аминокислоты, $K_{лин. обр.}$ — величина порядка $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.

Показано, что мицеллы алкилсульфоната натрия не влияют на уравнение скорости упомянутой реакции, однако их наличие оказывает значительное влияние на эффективную энергию активации и предэкспонент.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Представляло интерес изучить влияние кислорода воздуха и анionoактивного эмульгатора на скорость окисления глицина персульфатом калия в присутствии Ag^+ .

Изучение влияния кислорода воздуха на кинетику процесса

Ранее нами была изучена кинетика этой реакции в водных растворах в инертной среде в присутствии и в отсутствие стабильного свободного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксида и показано, что реакция эта радикально-цепная [1].

В данном сообщении излагаются кинетические данные, позволяющие рассчитать $K_{эф(возд.)}$ и $K_{лин. обр}$ ($K_{лин. обр}$ — константа линейного обрыва цепи на молекулу кислорода).

Экспериментальные данные (рис.) показали, что скорость реакции на воздухе выражается уравнением (1).

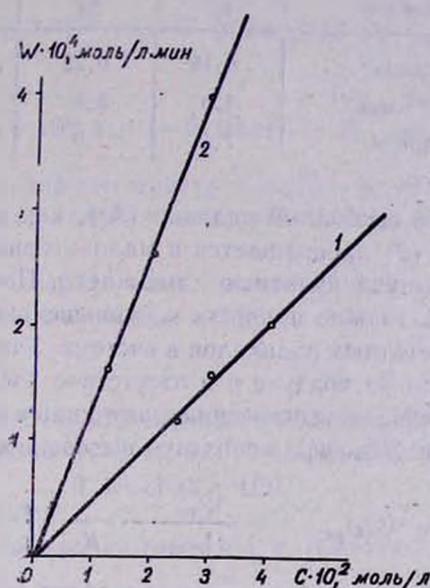


Рис. Зависимость начальных скоростей реакции от начальных концентраций реагентов: 1 — хелата аминокетата серебра, 2 — персульфата калия.

В табл. 1 приведены значения $K_{эфф}$ (возд.) при различных температурах.

Таблица 1

Значения эффективной константы окисления глицина персульфатом калия на воздухе* и в атмосфере гелия

Среда	$t, ^\circ\text{C}$				
	25	30	35	40	
$K_{эфф}, \text{M}^{-1} \text{мин}^{-1}$	на воздухе	0,09	0,42	0,8	1,6
	в атмосфере гелия	0,7	1,6	3,7	4,8

* На воздухе воспроизводимые данные получаются при постоянной продувке кислорода в реакционную смесь.

В табл. 2 приведены значения скорости акта иницирования ($W_{ин}$), константы скорости иницирования ($K_{ин}$) и стационарной концентрации аминокетатных радикалов ($[A^*]_{ст.}$) при 15, 20 и 25°C.

Из табл. 1 видно, что в присутствии кислорода уменьшается скорость распада персульфата, но реакция не ингибируется. Это, очевидно, обусловлено появлением нового акта обрыва цепи.

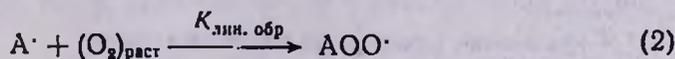


Таблица 2

Кинетические параметры	t, °C		
	15	20	25
$W_{\text{ин}} \cdot 10 \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,15	0,22	0,3
$K_{\text{ин}} \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	4,0	5,8	8,0
$[A^{\cdot}]_{\text{ст}}(\text{He}) \cdot 10^4 \text{ М}$	7,5	7,0	6,0

Аминоацетатный свободный радикал (A^{\cdot}), как и $\text{SO}_4^{\cdot-}$, являющийся носителем цепи, по (2) превращается в малоактивный AO_2^{\cdot} , что приводит к значительному укорачиванию длины цепи. Последнее обстоятельство в свою очередь должно привести к уменьшению стационарной концентрации аминоацетатных радикалов в системе. Учитывая, что скорость распада персульфата на воздухе и в отсутствие кислорода выражается одним и тем же уравнением, на основе полученных нами данных можно определить величину $K_{\text{лин. обр}}$, используя выведенное в [2] уравнение

$$K_{\text{лин. обр}} \cdot (\text{O}_2)_{\text{раст}} = \frac{W_{\text{ин}}}{[A^{\cdot}]_{\text{ст}}(\text{He})} \cdot \frac{K_{\text{эф}}(\text{He})}{K_{\text{эф}}(\text{возд}) - K_{\text{ин}}} \quad (3)$$

где $K_{\text{эф}}(\text{возд.})$ — эффективная константа скорости на воздухе, $K_{\text{эф}}(\text{He})$ — эффективная константа скорости в бескислородной среде. $W_{\text{ин}}$ и $K_{\text{ин}}$ нами определены методом ингибирования, а $[A^{\cdot}]_{\text{ст}}$ — по методу Чиркова и Плюсина [1]. Согласно расчетам, $K_{\text{лин. обр}} \cdot (\text{O}_2) = 4,2 \text{ мин}^{-1}$. Поскольку концентрация кислорода, растворенного из воздуха в воде $\sim 10^{-4} \text{ моль/л}$ [3], то для константы скорости акта ($A^{\cdot} + \text{O}_2$) при 25° получим $\sim 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Если учесть, что $K_{(R^{\cdot} + \text{O}_2)} = 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ (где R^{\cdot} — алкильный радикал) [4], то ясно, что аминокислотные радикалы менее активны, чем алкильные.

Изучение влияния эмульгатора на процесс

Было показано [5], что мицеллы эмульгатора (Е-30) оказывают большое влияние на механизм генерации свободных радикалов при реакции персульфат— $\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Интересно было исследовать влияние мицелл Е-30 на реакцию $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+ + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$.

Было установлено [1], что реакция окисления глицина в отсутствие мицелл радикально-цепная и ее скорость выражается уравнением (1).

Во всех опытах растворы содержали 1% эмульгатора (концентрация больше ККМ)*. Экспериментальные данные показали, что мицеллы Е-30 не влияют на уравнение скорости этой реакции.

* Критическая концентрация мицеллообразования.

Температурная зависимость скорости реакции определялась в интервале 25—40°. Оказалось, что в присутствии мицелл эмульгатора

$$K_1 = 3,3 \cdot 10^{20} \exp(-28000/RT) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

а в их отсутствие

$$K_2 = 4 \cdot 10^{23} \exp(-21500/RT) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

В данном интервале температур $K_1 < K_2$, причем замедляющее действие мицелл, очевидно, обусловлено увеличением эффективной энергии активации.

Полученные предварительные данные не позволяют количественно объяснить влияние мицелл на $E_{\text{эф}}$ и $K_{\text{эф}}$.

ԹԹՎԱՄՆԻ ԵՎ ԷՄՈՒԼԿԱՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԳԼԻՑԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրային լուծույթում կալիումի պերսուլֆատով ամինաբացախաթթվի օքսիդացման կինետիկան օդում 25—40° ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի կարգն ըստ առանձին կոմպոնենտների հավասար է մեկի: Հայտնի բանաձևի միջոցով հաշվված է թրթվածնով շղթայի հատման արագության հաստատունը, որը $\sim 10^5$ մ⁻¹/վրկ կարգի մեծությունն է:

Ուսումնասիրված է նատրիումի մերզոլլատի ջրային լուծույթում պերսուլֆատով գլիցինի օքսիդացման կինետիկան ջերմաստիճանի միևնույն միջակայքում: Հաստատված է, որ էմուլզատորի ներկայությամբ չի փոխվում ռեակցիայի արագության օրենքը, բայց մեծանում է ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 6,5 կկալ/մոլ-ով, իսկ նախացուցչային բազմապատկիչը՝ ~ 5 կարգով:

THE INFLUENCE OF OXYGENE AND EMULSIFIER ON THE
KINETICS OF GLYCINE OXIDATION BY PERSULFATE
ION IN THE PRESENCE OF Ag⁺

J. H. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that the glycine oxydation reaction by potassium persulfate obeys the same kinetic law both in the presence and absence of oxygen. The over all rate is not affected by sodium alkylsulfate. The latter changes only the energy and entropy of activation of the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян, Э. А. Мкртчян, Арм. хим. ж., 27, 819 (1974).
2. Н. М. Бейлерян, Докт. дисс., ЕГУ, Ереван, 1973.
3. К. Л. Ненецеску, Общая химия, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 153.
4. Н. М. Эмануэль, Вестн. АН СССР, 1964, № 5, 65.
5. Н. М. Бейлерян, Д. Д. Григорян, Высокомол. соедин., 18Б, 540 (1974).

УДК 531.3+542.943+547.213

О ПРИЧИНАХ, ПРИВОДЯЩИХ К ЯВЛЕНИЮ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
 ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА В РЕАКЦИИ
 ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Е. А. ПОЛАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1975

Изучены закономерности накопления основных молекулярных промежуточных и конечных продуктов реакции окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента (350—415°C).

Установлено, что в этой области максимальные скорости накопления всех продуктов (за исключением перекиси водорода и метана) уменьшаются симбатно максимальной скорости реакции. Показано, что перекись водорода может отвечать за вырожденное разветвление лишь при высоких температурах. Явление ОТК связывается с конкурирующей реакцией

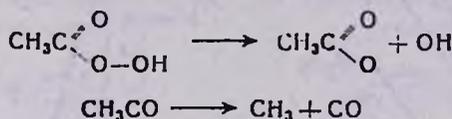


Рис. 5, библи. ссылок 7.

Недавно был проведен полный анализ продуктов реакции окисления пропана, что позволило обнаружить ряд новых соединений—ацетон, окись пропилена, бутены, этан, высшие спирты, кислоты и др. [1]. С целью установления причин, приводящих к явлению отрицательного температурного коэффициента (ОТК), в настоящей работе изучены закономерности накопления основных молекулярных промежуточных и конечных продуктов реакции. Процесс исследовался в статических условиях в реакторе, обработанном HF ($d = 6,9$ см, $l = 30$ см), при $P_{\text{общ}} = 250$ тор ($\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:1$). Методика эксперимента и хроматографического анализа продуктов реакции подробно описаны в [1].

На рис. 1 и 2 представлены кривые изменения максимальных скоростей накопления продуктов реакции в интервале 350—415°C (в области ОТК), построенные на основании кинетических кривых, полученных при разных температурах.

Можно отметить, что максимальные скорости накопления всех продуктов реакции, за исключением перекиси водорода и метана, в области ОТК уменьшаются симбатно максимальной скорости процесса, измененной по изменению общего давления.

Максимальная скорость накопления перекиси водорода при 350—390° остается неизменной, а при $T > 390^\circ$ начинает резко возрастать. Скорость накопления метана непрерывно возрастает с температурой. Максимальная концентрация перекиси водорода в области уменьшения скорости процесса (350—390°) возрастает (рис. 3), в то время как максимальные концентрации ацетальдегида и других продуктов реакции, кроме олефинов, метана, этана, водорода и воды падают. При температурах выше 390°, когда скорость процесса снова начинает возрастать, максимальная концентрация перекиси водорода уменьшается.

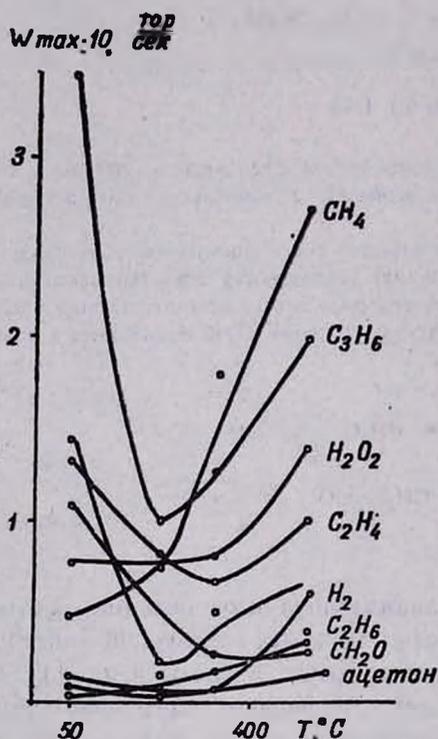


Рис. 1. Изменение максимальных скоростей продуктов реакции при 350—415°C в реакции окисления пропана.

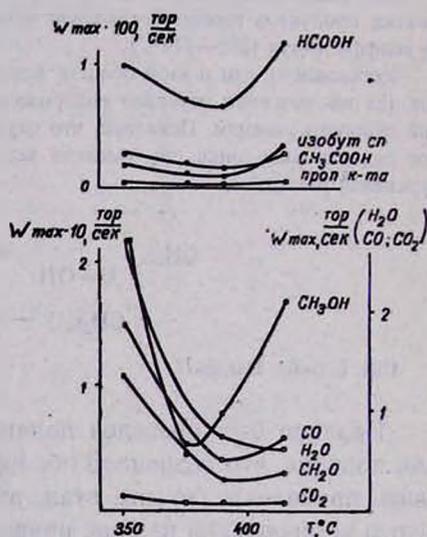
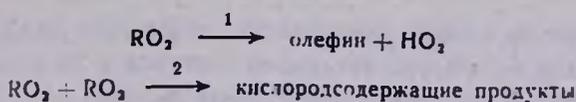


Рис. 3. Изменение максимальных скоростей продуктов реакции окисления пропана при 350—415°C.

Интересно отметить также, что кинетические кривые накопления перекиси водорода при всех температурах проходят через максимум и ее концентрация в конце процесса заметно уменьшается (рис. 4), в то время как концентрации олефинов, метана, этана, водорода и воды во времени не уменьшаются. Это означает, что перекись водорода малоустойчива и легко распадается.

В области ОТК с повышением температуры происходит увеличение отношения выхода олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов (рис. 5). Данное обстоятельство говорит в пользу представлений о том, что образование олефинов и кислородсодержащих продуктов связано с конкуренцией двух типов реакций перекисных радикалов



первый из которых протекает со значительной энергией активации.

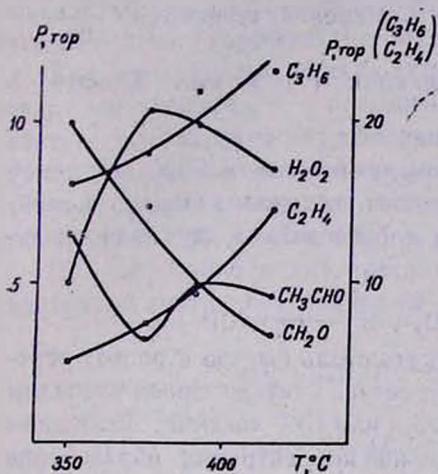


Рис. 3. Изменение максимальных концентраций некоторых продуктов реакции окисления пропана.

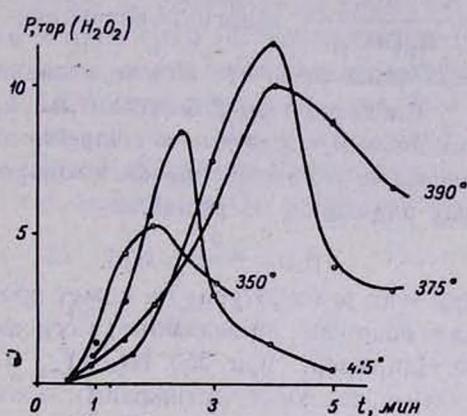


Рис. 4. Кинетические кривые накопления перекиси водорода при различных температурах.

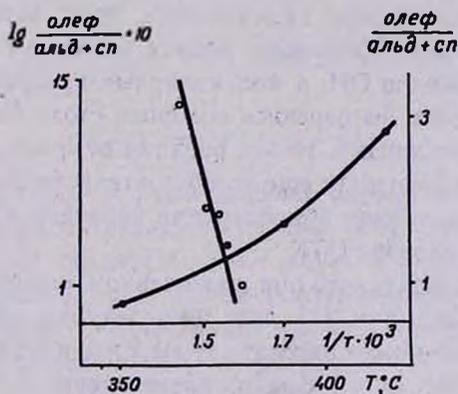
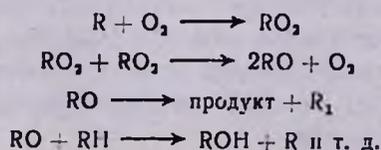


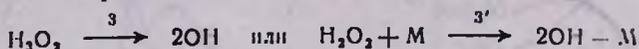
Рис. 5. Отношение выхода олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов.

В работе [2] было показано, что в ходе окисления пропана концентрация алкилперекисных радикалов очень высокая и образование кислородсодержащих продуктов объясняется следующим механизмом разрыва цепей:



Вычисленная по кривой зависимости отношения олеф/альд+сп от температуры (рис. 5) энергия активации составляет 20 ккал/моль. Если считать, что энергия активации накопления радикалов (RO_2) составляет около 10 ккал/моль (в результате реакций продолжения цепи), то, приписывая полученные 20 ккал/моль отношению скоростей $\frac{W_1}{W_2} = \frac{K_1}{K_2(KO_2)}$, энергию активации реакции (1) можно оценить в ~ 30 ккал/моль, что близко к значению, полученному в [7].

Согласно экспериментальным данным, в области ОТК наименее устойчивым соединением является перекись водорода. Однако можно показать, что распад перекиси водорода с образованием двух гидроксильных радикалов по реакциям



при этих температурах не может протекать столь быстро и расход перекиси водорода, по-видимому, в основном связан с гетерогенным распадом ее. Например, при 350° $(H_2O_2)_{\max} = 5 \text{ тор}$ или $10^{17} \text{ част/см}^3$. Если даже считать, что после достижения максимальной концентрации образования перекиси не происходит и протскает только распад по реакции (3) с константой скорости $K_3 = 10^{13} \exp(-48000/RT) \text{ сек}^{-1}$ [3], то и при этом уменьшение концентрации H_2O_2 произойдет лишь через десятки и сотни минут. Между тем, по данным рис. 4, через 1 мин. после достижения максимальной концентрации значительная доля перекиси (почти половина) израсходована. Очевидно, распад протекает гетерогенно не с образованием радикалов OH , а молекулярных продуктов и, в частности воды. Кроме того, если бы перекись водорода столь быстро распадалась по радикальному механизму, то эта реакция отвечала бы за вырожденное разветвление и, учитывая еще то обстоятельство, что с повышением температуры максимальная концентрация перекиси водорода растет, не должно было быть явления ОТК.

Далее можно сказать, что при приведенном значении константы скорости гомогенной реакции (3) при температурах, когда наблюдается ОТК, этот процесс не может отвечать за вырожденное разветвление. Действительно, если считать, что фактор разветвления $\phi = K_3v$, т. е. если даже пренебречь гетерогенной гибелью перекиси водорода (это обстоятельство увеличит ϕ), и предположить достаточно длинные цепи ($v = 100$ звеньям), то при 350° период индукции должен быть очень большим и составлять десятки минут ($\phi = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$). Между тем, при 350° процесс полностью заканчивается через 2—3 мин. Реакции (3) и (3') могут играть существенную роль при более высоких температурах. С этим можно связать то обстоятельство, что с повышением температуры максимальная концентрация перекиси водорода проходит через максимум и далее уменьшается, несмотря на то, что скорость накопления ее возрастает (рис. 1 и 3). Это означает, что при высоких температурах усиливается распад перекиси.

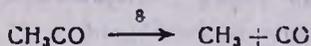
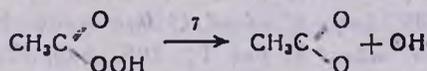
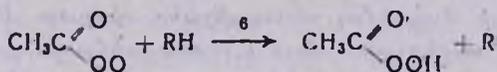
Оценка показывает, что при $T > 390^\circ$, т. е. в области, где скорость реакции снова возрастает и увеличивается на порядок, периоды индукции должны составлять минуты, что соответствует экспериментальным данным. При 415° по сравнению с 350° скорость увеличивается почти в 100 раз и при этом период индукции уменьшается до долей минуты, что также соответствует экспериментальным данным.

Как известно, при низких температурах за разветвление цепей отвечает ацетальдегид, а с повышением температуры его разветвляющее действие уменьшается [4]. Исходя из этого, очень логичным представляется объяснение, данное явлению ОТК Ениколопяном [5], согласно которому, разветвления при низких температурах связаны с надуксусной кислотой, образовавшейся в результате окисления ацетальдегида.

По схеме Ениколопяна, ацетальдегид, взаимодействуя с радикалами, переходит в ацетильные радикалы



и далее



Реакция (7) приводит к разветвлению, однако вероятность ее протекания с повышением температуры уменьшается из-за усиливающейся реакции (8). Об этом свидетельствуют наши экспериментальные данные, согласно которым, с повышением температуры в области ОТК наблюдается непрерывное возрастание скорости накопления метана (рис. 1), очевидно, возникающего по реакции



протекающей вслед за реакцией (8).

Штерн считает, что реакция (6) при окислении пропана не протекает, т. к. гидроперекиси в реакции окисления пропана при этих температурах не обнаруживается. Однако надо полагать, что при этих температурах распад надуксусной кислоты будет протекать очень быстро [она начинает распадаться при значительно низких температурах (6)] и концентрация ее в зоне реакции может оказаться ниже чувствительности методов анализа. Кроме того, при этих температурах реакция может протекать не стадийно, а сразу по схеме



Если учесть, что перекисный радикал должен быть возбужденным, в этом случае перекись может не обнаружиться. Следует отметить, что в наших условиях перкислоты все же обнаруживаются, правда, в незначительных количествах.

**ՊՐՈՊԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ
ԲԱՑԱՍԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ԵՐԵՎՈՒՅՑ
ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ՊԱՏՃԱՌՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

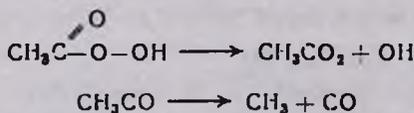
Ե. Ա. ՓՈՒԱՂՅԱՆ Լ Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Պրոպանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում ($350 \div 415^\circ$) ուսումնասիրված են բոլոր պրոդուկտների կուտակման օրինաչափությունները:

Ցույց է տրված, որ այդ տիրույթում բոլոր պրոդուկտների (բացի ջրածնի պերօքսիդից և մեթանից) կուտակման մաքսիմալ արագությունները փոքրանում են ռեակցիայի մաքսիմալ արագությանը սիմբատ: Մեթանի կուտակման արագությունը անընդհատ աճում է ջերմաստիճանին զուգընթաց: Ջրածնի պերօքսիդի կուտակման մաքսիմալ արագությունը $350-390^\circ$ մնում է անփոփոխ, իսկ $T > 390^\circ$ կտրուկ աճում է, Այդ պրոդուկտի մաքսիմալ կոնցենտրացիան $350-390^\circ$ աճում է, իսկ $T > 390^\circ$ փոքրանում է: Ցույց է տրված, որ ջրածնի պերօքսիդը կարող է պայմանավորել այլասերված ճյուղավորումը միայն բարձր ջերմաստիճաններում:

Գտնված է, որ բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում օլեֆինների հարաբերությունը թթվածնավոր պրոդուկտներին աճում է: Այդ տվյալներից գնահատված է $\text{RO}_2 \rightarrow \text{օլեֆին} + \text{HO}_2$ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան (~ 30 կկալ/մոլ):

Քննարկված են այն պատճառները, որոնք կարող են առաջացնել բացասական ջերմաստիճանային գործակցի երևույթը: Ցույց է տրված, որ այդ երևույթը հիմնականում կարող է պայմանավորված լինել



ռեակցիաների մրցակցությամբ: էքսպերիմենտալ տվյալներն այլ ենթադրությամբ ստանում են բավարար բացատրություն:

THE CAUSES OF THE PHENOMENON OF NEGATIVE
TEMPERATURE COEFFICIENT IN THE REACTION OF
PROPANE OXIDATION

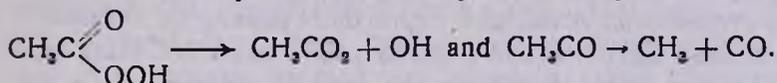
Ye. A. POLADIAN and A. H. MANTHASHIAN

The kinetics of accumulation of all the intermediate and final products of propane oxidation reaction in the region of the negative temperature coefficient (NTC) at 350--415°C has been studied.

It has been established that maximal accumulation rates of all the products (except hydrogen peroxide and methane) decreases with decreasing maximal reaction rate. The accumulation rate of methane increases continuously with the temperature and the maximal accumulation rate of hydrogen peroxide at 350--390° is not changed while at $T > 390^\circ$ rapidly increases, on the other hand its maximal concentration in the region of NTC increases and at $T > 390^\circ$ decreases. Hydrogen peroxide is responsible for degenerate branching only at high temperatures.

It has been established that in the NTC region the relation of olefine yields to that of oxygen containing products increases. From these data the activation energy of the reaction $RO_2 \rightarrow \text{olefine} + HO_2$ (~ 30 kcal/mol) is evaluated.

NTC phenomenon are discussed. It is suggested that NTC phenomenon is mainly determined by the competition of the reactions



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
2. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кин. и кат., 17, (1976).
3. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозафазных реакций, Спр., Изд. «Наука», М., 1971, стр. 250.
4. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 241.
5. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 119, 520 (1958).
6. С. Schmidt, А. М. Schon, Canad. J. Chem., 41, 1819 (1963).
7. J. Heicklen, International oxidation Symposium (Original Manuscripts), 1, 343 (1967).

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
 ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА. I

Э. А. ОГАНЕСЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

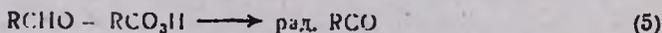
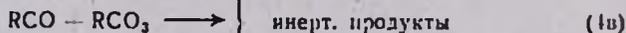
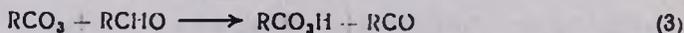
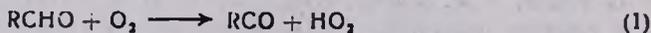
Поступило 10 VI 1975

Изучена реакция термического окисления пропионового альдегида в реакторе, оборудованном борной кислотой, в интервале 259—358°. В продуктах обнаружены перекиси типа RCO_3H и RO_2H , зарегистрированы спектры ЭПР перекисных радикалов. Предполагается, что образование основных продуктов обусловлено распадом радикалов RO_2 и RCO_3 .

Рис. 4, библиографические ссылки 5.

Ранее при исследовании кинетики окисления пропионового альдегида [1,2] было сделано заключение, что кинетические закономерности аналогичны полученным при окислении ацетальдегида. Эксперименты проводились в статических условиях в пирексовых реакторах. Основным продуктом окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ при температурах ниже 155°C была надпропионовая кислота, а при $t > 200^\circ$ наряду с ней в значительных количествах наблюдалось образование низкомолекулярных веществ. Было показано, что процесс протекает автокаталитически и сделано предположение [2], что разветвление цепи происходит в результате взаимодействия альдегида с перекисью, вероятно, с образованием комплекса. Авторы работ [1—3] для эффективной энергии активации в области независимости реакции от концентрации кислорода получили величину $E_{эф} = 15$ ккал/моль. Скорость реакции оказалась пропорциональной квадрату концентрации альдегида.

Для объяснения экспериментальных данных использовался механизм, применяемый при окислении CH_3CHO .



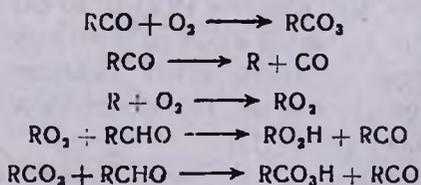
В предложенном механизме [2] большое внимание уделяется радикалам RCO_3 и перекиси RCO_3H . Для обнаружения радикалов и изучения закономерностей их накопления вместе с закономерностями расходования и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции в настоящей работе применен кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [4].

Окисление пропионового альдегида проводилось в струевых условиях в пирексовом реакторе ($d=2,7$ см, $l=30$ см), обработанном борной кислотой. Окислению подвергалась смесь, содержащая 2,2% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 97,8% воздуха при атмосферном давлении в интервале 259—358°C.

Анализ на $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, CH_3CHO , CH_2OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ проводился хроматографически по способу, описанному в работе [5], CO —на линде 5 Å, CO_2 —на полисорбе-1. Перекиси определялись иодометрически, надкислоты—в солянокислой среде при непосредственном титровании 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, суммарная перекись—в сернокислой среде через 12 час., H_2O_2 —на ФЭК с применением титанового реактива. Следует отметить, что в условиях данных опытов в продуктах окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ нами был обнаружен ацетон, кинетическая кривая накопления которого не приводится из-за плохого разделения его от $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ на колонке хроматографа. Наблюдалось также образование продукта, который, видимо, является эфиром.

В работе [3] в продуктах окисления пропионового альдегида была обнаружена $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, образование которой, вероятно, может происходить как в реакционной зоне, так и в результате распада перекисей при отборе пробы. В условиях данных опытов хроматографический анализ продуктов реакции показал, что в случае, когда коммуникации после реактора обогривались при температуре ниже 80° и не обрабатывались борной кислотой, в продуктах оказались CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. При повышении температуры до 100° и обработке борной кислотой карбоновые кислоты не обнаруживались. Это указывает на то, что эти кислоты образовывались не в реакционной зоне, а в коммуникациях.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и накопления RCO_3H , RO_2H , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , CO_2 , полученные при 291°. В ходе опытов удалось зарегистрировать спектр ЭПР радикалов перекисного типа, представленный на рис. 2. Однако, поскольку в продуктах реакции обнаружены в соизмеримых количествах перекиси типа RCO_3H и RO_2H , образование которых, видимо, связано с реакциями



то записанный нами спектр ЭПР, очевидно, представляет собой наложение спектров перекисных радикалов типа RO_2 , RCO_3 . Максимальная концентрация радикалов достигает 10^{13} част/см³.

Из рис. 1 видно, что процесс протекает автокаталитически с периодом индукции—0,5 мин. В предыдущих работах по окислению C_2H_5CHO из перекисных соединений были обнаружены только надпропионовая кислота и следы H_2O_2 , в то время как в условиях наших экспериментов образуются также органические гидроперекиси, по-видимому, в основном типа RO_2H . Согласно механизму, предложенному в работе [2], не исключено также образование перекиси дигропила, в результате рекомбинации радикалов. Но так как в наших опытах не установлена прямая зависимость скорости накопления органической перекиси от квадрата концентрации радикалов, то она может оказаться в продуктах реакции только в незначительных количествах.

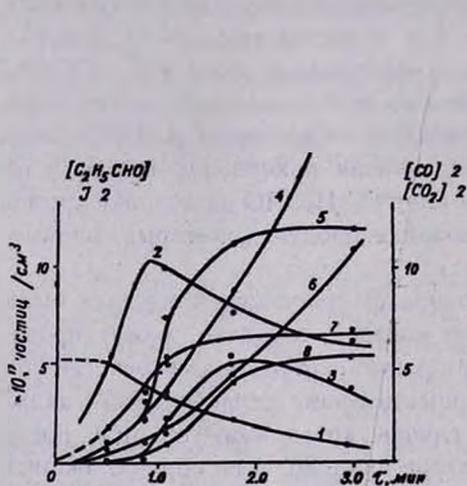


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), C_2H_5OH (8) для смеси 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при $t=291^\circ C$.

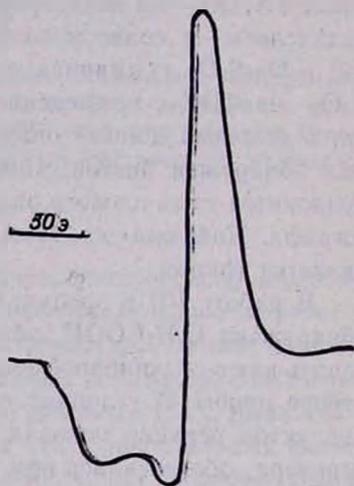


Рис. 2. Спектр ЭПР перекисных радикалов при $T=77^\circ K$.

Из рис. 1 видно, что кинетические кривые накопления радикалов и перекисей RCO_3H , RO_2H отличаются друг от друга. Максимальная концентрация перекисных радикалов соответствует максимальной скорости расходования C_2H_5CHO . Что касается RCO_3H , то она является промежуточным продуктом. Она достигает максимальной концентрации при больших τ_k , чем перекисные радикалы. RO_2H образуется при меньших τ_k и наблюдается только ее накопление. По абсолютному значению концентрации RO_2H превышают $[RCO_3H]$.

Максимальная скорость накопления CH_3CHO в пределах ошибок эксперимента соответствует максимальной концентрации радикалов. При дальнейшем уменьшении концентрации радикалов концентрация CH_3CHO несколько увеличивается.

Кинетические кривые накопления CO , CO_2 отличаются от кинетической кривой накопления CH_3CHO . Максимальные скорости накопления окиси и двуокиси углерода соответствуют максимальной концентрации радикалов, однако CO и CO_2 продолжают накапливаться и тогда, когда концентрация радикалов падает. Образование CO и CO_2 , по-видимому, происходит в основном при распаде радикалов RCO , RCO_3 , соответственно. Источником CO_2 может быть также распад RCO_3H .

Кинетика окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ была изучена также при 259, 325, 358°. Для примера на рис. 3 приведены кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и накопления продуктов при 325°.

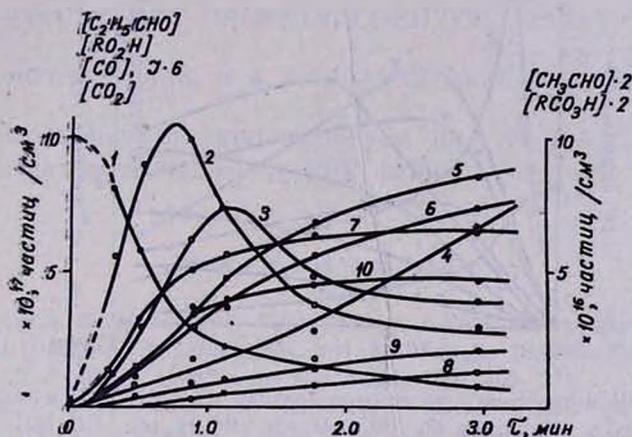


Рис. 3. Кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), CH_3OH (8), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9) для смеси 2,2% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 97,8% воздуха при $t = 325^\circ\text{C}$.

Из кинетических кривых следует, что при повышении температуры период индукции уменьшается. При всех температурах надпропионовая кислота достигает своей максимальной концентрации позже, чем перекисные радикалы. При повышении температуры их максимумы сближаются и сдвигаются к меньшим τ_k . Концентрация RCO_3H по абсолютной величине уменьшается. Кривая накопления RO_2H при 325 и 358° проходит через максимум. Своей максимальной концентрации она достигает при τ_k больших, чем τ_k максимальных концентраций радикалов и перекиси RCO_3H . При 358° время достижения максимальных концентраций RCO_3H и RO_2H примерно одно и то же. С повышением температуры максимальная концентрация RO_2H уменьшается. При всех изученных температурах концентрация RO_2H больше, чем концентрация RCO_3H . С повышением температуры это различие становится более заметным. Из полученных данных можно сделать заключение, что в согласии с литературными данными RO_2H является более устойчивой перекисью, чем RCO_3H .

При 325° в продуктах обнаруживаются также CH_3OH , C_2H_4 , концентрации которых с повышением температуры растут.

Из зависимости скорости расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ от температуры оценена эффективная энергия активации—19,1 ккал/моль.

В настоящей работе изучено также влияние концентрации пропилового альдегида на процесс его окисления. Опыты проводились со смесью, содержащей 1,2 и 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ при 291°.

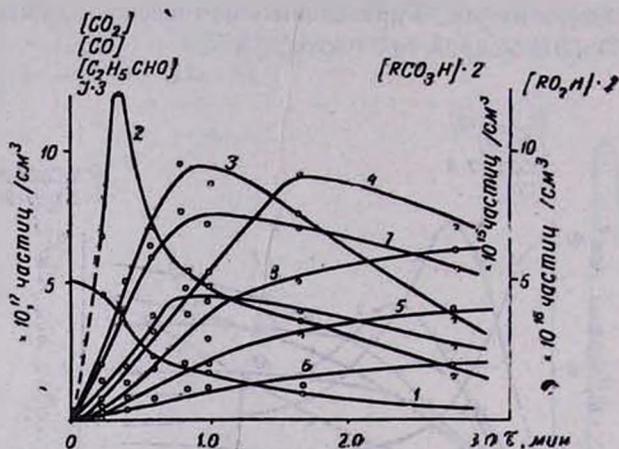


Рис. 4. Кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_2H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), CH_3OH (8), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9) для смеси 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 96% воздуха при $t = 291^\circ\text{C}$.

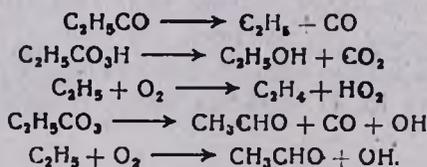
На рис. 4 приведены кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и накопления продуктов при содержании в смеси 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 96% воздуха. Из рис. 4. видно, что с повышением концентрации альдегида RCO_2H достигает своей максимальной концентрации при меньших τ_k .

Абсолютные концентрации перекисных радикалов и RCO_2H увеличиваются, в то время как изменение концентрации исходного альдегида почти не влияет на концентрацию RO_2H .

Уже при 291° с повышением концентрации альдегида наблюдается образование CH_3OH , C_2H_4 .

Из зависимости максимальной скорости расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ от исходной концентрации альдегида был определен порядок реакции по альдегиду—1,6.

Из описанных выше данных следует, что многообразие продуктов и радикалов может быть связано как с гомогенными, так и с гетерогенными реакциями



ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵՆԻՏԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ. I

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան բորաթթվով մշակած անոթում $259-358^{\circ}$ -ում: Պրոդուկտներում հայտնաբերվել են RCO_3H և RO_2H տիպի պերօքսիդներ: Գրանցվել է պերօքսիդային ռադիկալների էՊՆ ազդանշանը: Ծնթադրվում է, որ պրոդուկտների մեծ մասը առաջացումը կապված է RCO_3 և RO_2 ռադիկալների քայքայման հետ:

THE KINETICS OF PROPIONALDEHYDE OXIDATION. I

E. A. HOVHANISSIAN, G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

Thermal oxidation of propionaldehyde in a reaction vessel, coated by boric acid has been studied by EPR method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. W. R. Steacie, W. H. Hatcher, S. Rosenberg, J. Phys. Chem., **38**, 1189 (1934).
2. A. Combe, M. Niclaude, M. Letort, Rev. Inst. Fer. Petrole, **10**, 786 (1955).
3. G. Skirrow, B. P. Whit, Combustion and Flame, **1968**, 269—277.
4. Կ. Գարիբյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, **176**, 866 (1967); Կ. Գարիբյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, **186**, 5 (1969); Գ. Ա. Տաչյան, Ի. Կ. Տախնազարյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, **185**, 647 (1969); Գ. Ա. Տաչյան, Ի. Կ. Տախնազարյան, Ա. Բ. Նալբանդյան; Արմ. քիմ. թ., **22**, 371 (1969).
5. Բ. Վ. Սարգսյան, Բ. Կ. Տարկոսյան, ԺԱԽ, **29**, 604 (1974).

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОСАХАРИДОВ

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 3 III 1975

Изучено влияние свободных радикалов, возникающих при взаимодействии атомов водорода с декстрозой, на процесс ее дегидратации под воздействием серной кислоты. Показано, что присутствие свободных радикалов значительно активизирует процесс дегидратации. В разбавленных растворах ($2 \cdot 10^{-2}$ М) концентрация конечных продуктов дегидратации соответствует концентрации образующихся свободных радикалов.

Рис. 1, библиографические ссылки 10.

Превращение полисахаридов в производные фурана имеет большое практическое значение [1]. Однако гидролиз полисахаридов до моносахаридов, а затем превращение последних в производные фурфурола требуют больших производственных затрат. Механические [2,3] и радиационные [4,5] воздействия значительно активизируют этот процесс.

В настоящей работе исследовано влияние свободных радикалов на процесс дегидратации гекоз под воздействием серной кислоты.

Методика эксперимента

Исследована D-декстроза без дополнительной очистки. Свободные радикалы в декстрозе инициированы непосредственно в растворе H_2SO_4 воздействием тепловых атомов водорода по методике, предложенной в работах [6,7].

Источником атомов водорода в замороженных сернокислых растворах является фотохимическая реакция



которая характеризуется большим квантовым выходом ($\sim 10^{20} g^{-1}$). Атомы водорода в присутствии H_2SO_4 устойчивы при $80^\circ K$. Диффузия становится возможной после повышения температуры до $110-120^\circ K$. В этих условиях идет бурная реакция атомов водорода с растворенным веществом. Атомы Fe служат для стабилизации атомов водорода при $77^\circ K$ [6,7].

Водный (бидистиллят) раствор исследуемого вещества ($2 \cdot 10^{-2}$ М) смешивали с раствором $FeSO_4$ и H_2SO_4 , замораживали и облучали ультра-

трафиолетовым светом. Во избежание протекания нежелательных реакций исследуемое вещество добавляли в заранее охлажденный сернокислый раствор и смесь сразу же замораживали до 77°K. рН исследуемых растворов 1,5.

Взаимодействие атомов водорода с декстрозой наблюдали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). После облучения раствора при 77°K ультрафиолетовым светом возникает интенсивный дублет атомов водорода (расщепление $\Delta H=502\text{э}$), при 110°K он исчезает, параллельно возникает и растет сигнал от исследуемого вещества. Атомы водорода реагируют с растворенным веществом с высокой эффективностью, 30% от общего числа образовавшихся атомов водорода вступают в реакцию при 110°K. Более подробно эта методика описана в [8].

При повышении температуры до 300°K в растворе протекают дальнейшие реакции с H_2SO_4 уже с участием свободных радикалов декстрозы. Электронные спектры поглощения конечных продуктов этих взаимодействий регистрировали на спектрофотометре марки «SPECORD» при 300°K в диапазоне 200—400 мкм. γ -Облучение проводили на радиоактивном источнике ИФИ АН Арм. ССР Co^{60} с мощностью дозы 400 рад/сек.

Результаты и обсуждение

Длительное (1—2 суток) выдерживание декстрозы в растворе H_2SO_4 при 300°K без предварительного взаимодействия с атомами водорода не приводит к появлению спектра поглощения в области 200—400 мкм. Поглощения не наблюдается также после предварительного облучения ультрафиолетовым светом при 77°K раствора декстрозы без FeSO_4 . После же предварительного взаимодействия с атомами водорода при 110°K и последующего отжига до 300°K в растворе декстрозы наблюдается широкая полоса электронного поглощения при $\lambda_{\text{max}}=280\text{—}283$ мкм с $D=0,6$ (оптическая плотность). Это обусловлено, очевидно, образованием оксиметилфурфурола [9] и фурфурола—продуктов дегидратации декстрозы. Водный раствор фурфурола с концентрацией $0,4 \cdot 10^{-4}$ М дает спектр электронного поглощения с $D=0,6$ и $\lambda_{\text{max}}=280$ мкм, что соответствует содержанию $2 \cdot 10^{17}$ молекул фурфурола в 1 мл раствора. По данным же измерений ЭПР, концентрация свободных радикалов в растворе декстрозы (концентрация раствора $2 \cdot 10^{-2}$ М) после взаимодействия с атомами водорода при 110°K составляет $2 \cdot 10^{17}$ в 1 мл раствора.

Следовательно, можно утверждать, что на дегидратацию декстрозы под воздействием серной кислоты существенное влияние оказывают свободные радикалы декстрозы, возникающие в результате воздействия атомов водорода, причем концентрация образующихся свободных радикалов в пределах точности эксперимента соответствует количеству конечных продуктов дегидратации декстрозы.

Процесс дегидратации моносахаридов под воздействием кислот в обычных условиях требует больших энергий активаций (высокие температуры, длительное время), в то время как с участием свободных ра-

диалов дегидратация протекает при низких температурах (150°K) в течение нескольких минут.

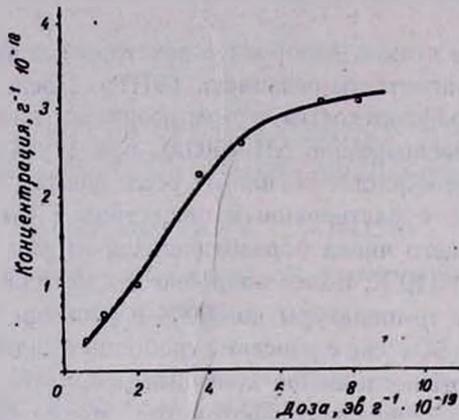


Рис. Накопление атомов водорода при γ -облучении раствора декстрозы при 77°K.

Измеренный методом ЭПР квантовый выход G (на 100 eV поглощенной энергии) атомов водорода при ультрафиолетовом облучении при 77°K составляет $G=0,07 \pm 0,02$. Более интенсивное образование атомов водорода имеет место при γ -облучении исследуемых растворов. Квантовый выход, определенный из кривой накопления атомов водорода при 77°K (рис.), составляет $G=9 \pm 2$.

ԱԶԱՏ-ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՍԱԿԻԱՐԻԴՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Հ. Վ. ԱԲԱԳՅԱՆ Ե Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դեկստրոզայի հետ շրածնի ատոմների փոխազդման ժամանակ առաջացող ազատ-նադիկալային վիճակների ազդեցությունը նրան ծծմբական թթվով դեհիդրատացման պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ ազատ-նադիկալների ներկայությունը զգալիորեն արագացնում է դեհիդրատացումը: Նոսր լուծույթներում ($2 \cdot 10^{-2}$ M) դեհիդրատացված դեկստրոզայի վերջնական քանակը համապատասխանում է առաջացված ազատ-նադիկալների քանակին:

THE INFLUENCE OF FREE-RADICALS ON THE PROCESS OF DEHYDRATION OF MONOSACCHARIDES

H. V. ABAQGHIAN and A. S. APRESSIAN

The influence of free-radicals generated during the interaction of hydrogen atoms with dextrose during its dehydration by sulphuric

acid has been studied. It has been shown that the presence of free radicals activates substantially the process of dehydration. In dilute solutions ($2 \cdot 10^{-2}$ M) the concentration of the end products of dehydration corresponds to the concentration of free radicals formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Шарков, Хим. науки и пром., 4, 742 (1959).
2. Г. И. Горохов, Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Изв. вузов, Лесной журнал, № 6, 135 (1965).
3. Г. И. Горохов, Изв. вузов, Лесной журнал, № 6, 156 (1963).
4. M. Sames, Die Stärke, 10, 4, 76 (1958).
5. В. Ф. Орешко, К. А. Коротченко, ДАН СССР, 133, 1219 (1960).
6. Б. Н. Шалимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 134, № 1, 145 (1960).
7. Н. М. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 140, 1105 (1965).
8. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, № 1, 28 (1976).
9. В. А. Смирнов, К. А. Гейсниц, Биохимия, 22, 904 (1957).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.25+546.57.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА
 ФЕРРОЦИАНИДОМ КАЛИЯ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1975

Предложен метод амперометрического титрования серебра ферроцианидом калия на платиновом индикаторном электроде. Титрование проводится как по току восстановления серебра без наложения напряжения, так и по анодному току реагента. На фоне нитрата калия возможно титрование $4 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ М растворов серебра. Метод апробован при анализе отработанной фотопленки.

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

Для амперометрического определения серебра [1] на практике наиболее широкое применение нашли тиомочевина и иодид. Однако они не лишены недостатков. Тиомочевина образует с серебром в зависимости от условий целый ряд соединений различного состава, что требует строгой стандартизации условий. Иодид же—соединение неустойчивое, и его раствор нельзя приготовить по точной навеске, а титр нуждается в систематической проверке. Следовательно, поиск новых реактивов для амперометрического титрования серебра является вполне оправданным.

С этой точки зрения наше внимание привлек ферроцианид калия. В аналитической химии ферроцианид калия широко применяется для определения целого ряда элементов. Правильно приготовленный [2], он удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к рабочим растворам, и не изменяет титр в течение 6—7 месяцев. С серебром ферроцианид калия образует труднорастворимый осадок ($K_{\text{пр}} = 10^{-41}$) и, следовательно, может служить в качестве реагента для его определения.

Кальвода [3] разработал амперометрический метод определения серебра ферроцианидом калия на ртутном капельном электроде. Из-за токсичности ртути и ее большой затраты применение этого метода ограничено.

Целью данной работы является выяснение возможности разработки метода определения серебра ферроцианидом калия на платиновом вращающемся микроэлектроде.

Работа проводилась на собранной амперометрической схеме. При анализе полученных вольт-амперных кривых выяснилось, что серебро восстанавливается на платиновом электроде, начиная с $+0,4$ в, образуя на вольт-амперной кривой четко выраженный участок. Ферроцианид калия окисляется в интервал от $+0,8$ до $+1,4$ в (рис. 1).

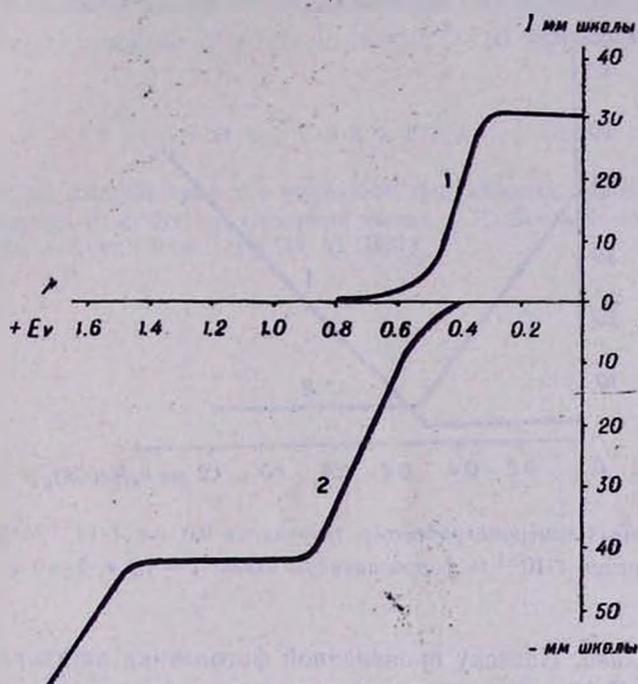


Рис. 1. Вольтамперные кривые реагирующих компонентов: 1 — $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора серебра. 2 — $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора ферроцианида калия.

Таким образом, амперометрическое титрование серебра ферроцианидом возможно как по току восстановления серебра, так и по току окисления реактива. Кривые амперометрического титрования имеют соответственно вид «а» и «б» (рис. 2).

Амперометрическое титрование серебра ферроцианидом отмечает завершение химической реакции при мольном отношении $Ag:R=4:1$. Следовательно, состав образующегося осадка соответствует формуле $Ag_4[Fe(CN)_6]$. При титровании серебра ферроцианидом калия были изучены различные фоны: $0,1$ н серная и азотная кислоты, а также нитрат калия. При этом наблюдается прямая пропорциональная зависимость между концентрацией и током. На фоне серной и азотной кислот возможно титрование $3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. На фоне нитрата калия интервал расширяется и равен $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

Данные амперометрического титрования серебра ферроцианидом калия были подвергнуты математической обработке. Относительная ошибка не превышает 1,2%.

Предложенный метод применен для определения серебра в отработанной фотопленке.

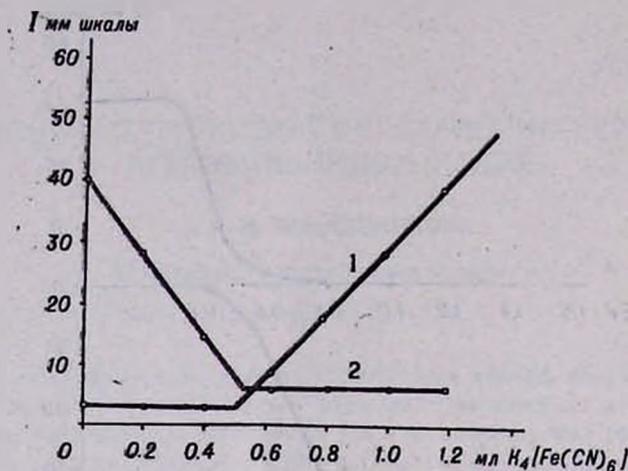


Рис. 2. Кривая амперометрического титрования 2,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора серебра $1 \cdot 10^{-4}$ М ферроцианидом калия: 1 — 1,3 в, 2 — 0 в.

Ход анализа. Навеску проявленной фотопленки растворяли в азотной кислоте (1:1), не содержащей хлор-ионов, денитрировали двукратным выпариванием до влажных солей, разбавляли до 100 мл раствором фона и аликвотную часть титровали раствором ферроцианида калия. Результаты определения серебра в фотопленке: получено методом непосредственного титрования—1,67, методом добавок—1,69% Ag.

ԱՐԾԱԹԻ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՖԵՐՐՈՑԻԱՆԻԴՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Մշակված է արծաթի ամպերաչափական տիտրման եղանակ ըստ արծաթի կատոդային և կալիումի ֆերոցիանիդի անոդային հոսանքների: Դիֆուզիոն հոսանքի և կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կապը նկատվում է $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ գ-իոն/լ Ag լուծույթներում:

Մշակված մեթոդով կատարված է արծաթի որոշում կինոժապավենում:

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF SILVER BY
POTASSIUM FERROCYANIDE

G. N. SHAPOSHNICOVA

An amperometric titration method has been worked out according for the determination of silver by potassium ferrocyanide. This method allows the determination of silver in $4 \times 10^{-3} - 10^{-6}$ g-ion/l solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 298.
2. И. М. Кольгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, т. II, Химиздат, М., 1952, стр. 373.
3. R. Kalvoda, J. Lyka, Chem. Listy, 45, 82 (1951).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.315

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ
 ЭФИРОВ С α -ЛАКТАМАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, В. Х. КСИПТИРИДИС и
 М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VII 1974

Взаимодействие алкилглицидилацетоуксусных эфиров с пирролидоном и капро-
 лактамом в присутствии каталитических количеств воды приводит к соединениям, содер-
 жащим лактон-лактамыные циклы, и к 2-алкил-4-оксиметил- γ -бутиролактонам.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В продолжение исследований по алкилглицидилацетоуксусным эфи-
 рам [1—3] мы провели их конденсацию с лактамами.

Известно [4—5], что оксирановое кольцо расщепляется лактамами
 с образованием N-замещенных лактамов, имеющих в открытой цепи вто-
 ричную спиртовую группу.

Нами показано, что алкилглицидилацетоуксусные эфиры I—IV под
 действием лактамов образуют соединения V—XII, содержащие лактон-
 лактамыные циклы (табл. 1).

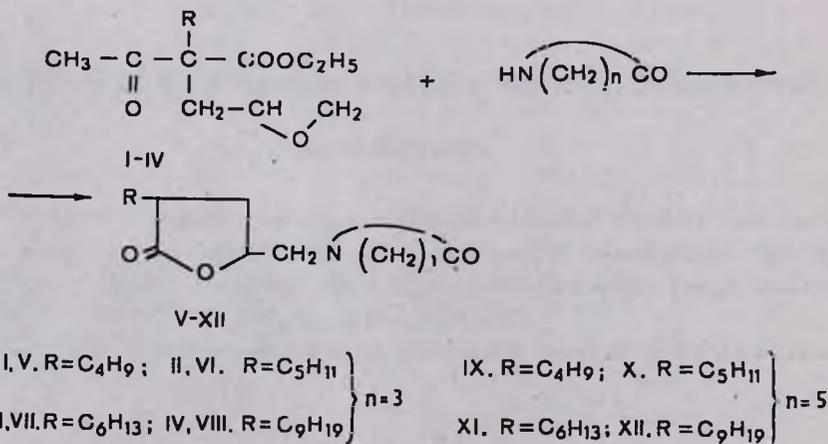


Таблица 1

2-Алкил-4-(2-оксипирролидинометил)- γ -бутиролактоны и 2-алкил-4-(капролактиметил)- γ -бутиролактоны

Соединение	R	n	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, cm^{-1}		R_f
						C	H	N	C	H	N	C=O лактон	C=O лактам	
V	C ₄ H ₉	3	14,7	173—175	1,4929	65,0	9,1	5,32	65,26	8,74	5,9	—	—	0,46
VI	C ₅ H ₁₁	3	13,9	180	1,4939	66,4	10,7	4,96	67,1	9,96	5,53	1766	1687	0,46
VII	C ₆ H ₁₃	3	17,0	185—190	1,4869	68,1	10,02	5,86	67,41	9,36	5,24	1772	1685	0,39
VIII	C ₇ H ₁₅	3	14,7	194—199	1,4823	69,1	10,4	4,5	69,9	10,3	4,53	1767	1683	0,28
IX	C ₄ H ₉	5	20,0	185—190	1,5004	68,1	9,2	5,08	67,4	9,46	5,24	1770	1680	0,60
X	C ₅ H ₁₁	5	31,0	220	1,4960	69,0	9,02	4,51	68,3	9,60	4,98	1768	1682	0,58
XI	C ₆ H ₁₃	5	35,8	195—200	1,4925	70,0	9,6	4,3	69,15	9,83	4,74	1772	1684	0,52
XII	C ₇ H ₁₅	5	30,8	205—208	1,4871	70,5	10,4	3,85	71,2	10,38	4,15	1770	1695	0,50

Строение соединений V—XII подтверждено ИК спектрами, в которых отсутствуют полосы поглощения эпокси групп и имеются частоты, характерные для карбониллов лактона и лактама.

Образование лактон-лактамных циклов происходит в результате расщепления оксиранов со стороны первичного атома углерода.

При взаимодействии I—IV с лактамами, кроме соединений V—XII, образуются также ранее описанные нами [3,5] 2-алкил-4-оксиметил- γ -бутиролактоны XIII—XVI (табл. 2), получающиеся в результате аномальной реакции с разрывом C—O связи со стороны вторичного атома углерода.

Экспериментальная часть

Алкилглицидилацетоуксусные эфиры (I—IV) получены взаимодействием алкилацетоуксусных эфиров с эпихлоргидрином [1—3].

2-Алкил-4-(2-оксопирролидинометил)- γ -бутиролактоны, 2-алкил-4-(капролактилметил)- γ -бутиролактоны (V—XII). Смесь 1 моля I—IV, 4 молей лактама (пирролидон, капролактан) и 1 капли воды нагревают 10 час. при 195—205° и разгоняют в вакууме (табл. 1,2).

Чистота лактонов контролировалась на тонком слое окиси алюминия (ацетон: четыреххлористый углерод, 2:7), проявление—парами нода.

Таблица 2

2-Алкил-4-оксиметил- γ -бутиролактоны

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристалл.)	Т. кип., °C/мм	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектры, см ⁻¹	
					C	H	C	H	C=O	OH
XIII	C ₄ H ₉	27,02	52 (гексан)	140—142/0,5	61,8	10,0	62,7	9,3	1765	3320 3160
XIV	C ₅ H ₁₁	56,02	58—59 (петрол. эфир)	164—168/1	63,9	10,1	64,5	9,7	1760	3320 3260
XV	C ₆ H ₁₃	31,09	61—62 (гексан)	155—158/0,5	65,5	10,5	66,0	10,0	1770	3332 3234
XVI	C ₇ H ₁₅	53,22	73—75 (гексан)	171—170,0,5	68,9	11,2	69,4	10,7	1765	3324 3240

ԱԿԻԼԳԼԻԾԻԴԻԼԱՑԵՏՈՔՍՍԱԿՍԱԲՈՒՆԵՐԻ ԷՔԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼԱԿՏԱՄԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Վ. Խ. ԿՍԻՊՏԻՐԻԴԻՍ և Մ. Տ. ԴԵՆԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալկիլգլիցիդիլացետոքսսախաթթուների էթիլէսթերների փոխազդեցությունը α -լակտամների՝ պիրոլիդոնի և կապրոլակտամի հետ,

Ստացված են լակտոն-լակտամային միացություններ՝ 2-ալկիլ-4-(2-օքսոպիրոլիդոնմեթիլ)- և 2-ալկիլ-4-(N-մեթիլկապրոլակտիլ)- γ -բուտիրոլակտոններ: Ապացուցված է, որ ռեակցիայի պայմաններում բացի լակտոն-լակտամային միացություններից ստացվում են նաև բավարարելիքերով 2-ալկիլ-5-հիդրօքսի- γ -վալերոլակտոններ:

Ստացված միացությունների անհատական լինելը հաստատված է նըրբաշերտ բրոմոտոգրաֆիայի եղանակով, իսկ կառուցվածքը՝ սպեկտրալ անալիզով:

THE INTERACTION OF LACTAME WITH ETHYL ESTERS OF ALKYLGLYCIDILACETOACETIC ACIDS

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTSOUMIAN,
V. Kh. KSYPTIRIDIS and M. T. DANGHIAN

The interaction of alkylglycidylethyl esthers with of lactams is studied. The compounds lacton-lactams as 2 alkyl 4-(2-oxopyrolydonomethyl) and 2-alkyl-4-methyl caprolactil- γ -butirolactons have been synthesised.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Э. А. Ягубян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 888 (1971).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Буниатян, Э. А. Ягубян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 926 (1972).
3. Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Буниатян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. Ф. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 738.
5. Э. Г. Месропян, Ю. А. Буниатян, Р. К. Алиев, М. Т. Дангян, ХГС, 1974, 22.
6. J. Tafel, M. Stern, Ber., 33, 2226 (1900); S. Gabriel, Ber., 22, 3338 (1889); E. Späth, H. Bretsch, Monatsh, 50, 356 (1928).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXI. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОВЕДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГАЛОКОНДЕНСАЦИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

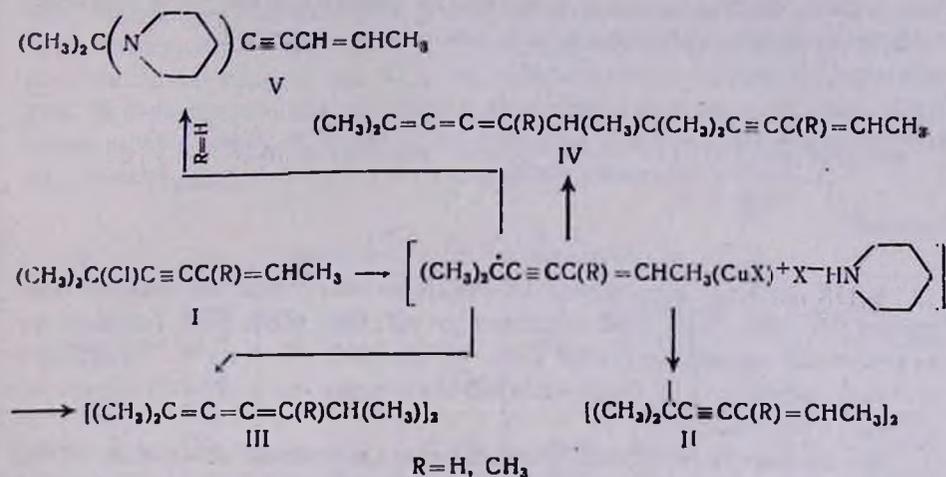
Поступило 30 VI 1975

Пропенил- и изобутенилпропаргильные галогениды в присутствии аминов, а также однохлористой и порошкообразной меди легко вступают в реакцию дегалодимеризации, причем в случае первых образуются и продукты аномальной конденсации. Аллилпропаргильные, этинилаллилные галогениды, простые и сложные эфиры винилацетиленовых карбинолов в указанных условиях образуют только непредельные амины.

Табл. 2, библиографические ссылки 8.

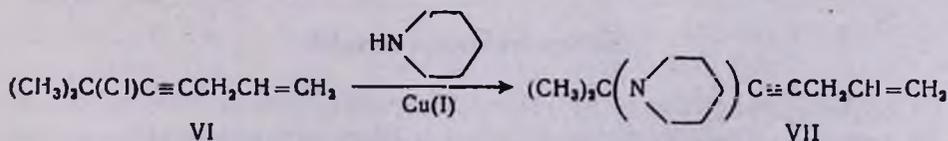
Ранее нами было показано, что винил- и изопропенилпропаргильные галогениды в присутствии однохлористой или порошкообразной меди, либо их смеси путем дегалоконденсации превращаются в высокопредельные углеводороды [1—4]. Для получения полного представления о влиянии заместителей как у винильной, так и у этинильной группировки на восстановительную дегалодимеризацию нами вовлечены в реакцию системы с алкильными заместителями либо у конечного углеродного атома, либо у обоих углеродных атомов винильной группы, либо в этинильной группировке. Исследования показали, что пропенил- и изобутенилпропаргильные галогениды I в присутствии однохлористой меди легко превращаются в димеры углеводородной части молекулы. В случае пропенилпропаргильного хлорида аналогично винилацетиленовым галогенидам [2,3] образуется смесь непредельных углеводородов II—IV, в то время как изобутенилацетиленовые галогениды ведут себя сходно с изопропенильными аналогами, давая только продукты простой дегалодимеризации. Так, в ИК спектрах низкой фракции димеров пропенилпропаргильных галогенидов II ($R=H$) и продуктов димеризации изобутенилпропаргильных галогенидов II ($R=CH_3$) наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний двух- и трехзамещенных винильных групп при 949, 1620, 3009 и 790, 820, 1620, 3025 $см^{-1}$, соответственно, и сопряженной тройной связи при 2217—2227 $см^{-1}$. Высшая фракция, полученная в случае пропенилпропаргильного хлорида, наряду с частотами замещенной винильной группы (955, 1623, 3012 $см^{-1}$) и тройной связи (2225—2230 $см^{-1}$) характеризовалась полосами поглощения в области 2060—2070 $см^{-1}$, присущими бутатриеновой группиров-

ке [5]. Методом ГЖХ установлено, что она представляет собой смесь углеводородов III и IV (3:1). Кроме того, оказалось, что по сравнению с винилацетиленовыми хлоридами [2,3] в случае пропенилацетиленовых выход аномальных продуктов димеризации повышается, в случае же изобутильного аналога образования непредельных аминов V вообще не наблюдается.



Причина различного поведения приведенных систем, по всей вероятности, кроется в электронных эффектах алкильных групп. Так, метильный заместитель при терминальном атоме углерода винильной группы повышает склонность промежуточного пропенилпропаргильного радикала к превращению в мезомерный радикал кумуленового строения и одновременно благоприятствует легкому отщеплению галогена. Геминальная метильная группа, напротив, препятствует сопряжению винилэтинильной системы, в результате чего образование амбидентных радикалов делается невыгодным. Введение у конечного углеродного атома изопропенильной группировки конкурентного метильного заместителя не привело к аномальным продуктам дегалодимеризации.

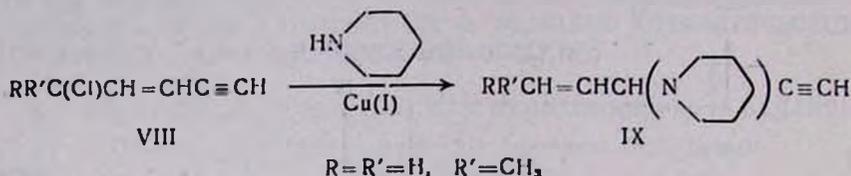
Интересно было исследовать поведение аллилацетиленовых галогенидов VI в условиях дегалодимеризации. Выяснилось, что последние не дают высоконепредельных углеводородов и реакция направляется в сторону образования аминов VII.



Известно, что аллилпропаргильные галогениды вступают в реакцию аномального нуклеофильного замещения, образуя амины винилалленового строения [6]. Однако при применении в качестве катализатора смеси однохлористой и порошкообразной меди реакция аномального нуклеофильного замещения полностью подавляется. В ИК спектрах

аминов VII имеются полосы поглощения несопряженной концевой винильной группы (920—930, 980, 3060—3090 см^{-1}) и поглощения в области 2220—2230 см^{-1} , относящиеся к замещенной тройной связи.

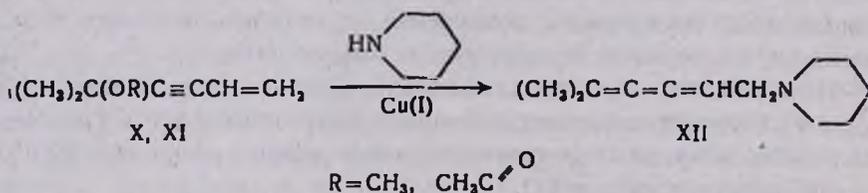
Для определения области распространения реакции дегалодимеризации необходимо было проследить поведение структурных изомеров винилпропаргильных галогенидов, т. е. этинилаллильных хлоридов VIII. Оказалось, что последние в присутствии однохлористой меди образуют только продукты нуклеофильного замещения—амины IX.



В ИК спектрах соединений IX обнаружены полосы поглощения в областях 940, 981, 1646, 3080 (кратная связь), 960, 1680, 3030 (моно- и дигалогенированный винил), а также 2104—2212, 3280—3314 см^{-1} (моногогалогенированный ацетилен). IX были идентифицированы также сравнением с известными образцами [7].

Неожиданное поведение этинилвинилгалогенидов, возможно, объясняется образованием ацетиленидов, карбанионы которых способствуют гетеролизу уходящей группы.

Представляет интерес также изучение влияния природы уходящей группы на направление реакции дегалодимеризации. С этой целью было исследовано поведение винилпропаргильных простых и сложных эфиров. Выяснилось, что ни те, ни другие не вступают в реакцию восстановительной димеризации, а образуют только продукты замещения—бутатриеновые амины (с низкими выходами) XII, строение которых доказано идентификацией с известными образцами [8].



Экспериментальная часть

Хроматографические исследования проводились на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение аминных продуктов проводилось на аналитической колонке длиной 80 см, наполненной целитом с 10% апиезоном-L и 10% твином. Температура разделения 150—170°, скорость газ-носителя (гелий) 40—60 мл/мин. Хроматографические данные непредельных углеводородов получены на колонке длиной 200 см, наполненной хемосорбом с 15% апиезоном и 6,5% твином. Скорость газ-носителя

(гелий) 60—80 мл/мин. Температура разделения 160—180°. ИК спектры записаны на спектрометрах UR-10 и ИКС-14А.

Общее описание взаимодействия замещенных пропаргильных галогенидов с пиперидином в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди. К смеси 80 мл эфира, амина (0,25 моля), порошкообразной и однохлористой меди (1:1; 0,1 моля) при—15° медленно прикапывали исходные хлориды (0,1 моля). Перемешивание продолжали при этой температуре 7 час. и далее при комнатной 14 час. Смесь оставляли на ночь, затем подкисляли 10% соляной кислотой, экстрагировали эфиром. Экстракт сушили над сернокислым магнием и после отгонки эфира перегоняли в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические данные полученных непредельных углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

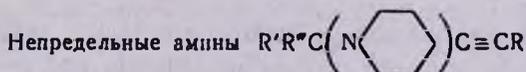
Непредельные углеводороды II—IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
II, R=H	48,1	68—70/2	0,8435	1,5020	89,2	10,35	89,72	10,28
IV*, R=H	28,5	96—98/2	0,8620	1,5195	89,3	10,1	89,72	10,28
II, R=CH ₃	62,0	118—120,3	0,8578	1,5085	88,9	11,0	89,25	10,75

* Содержит изомерный продукт III.

Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, сушили над сернокислым магнием и после отгонки эфира разгоняли в вакууме. Константы полученных замещенных пропаргильных аминов приведены в табл. 2.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %	Вычислено, %	Ссылка на литературу
							N	N	
CH ₃ CH=CH	CH ₃	CH ₃	6,8	78,2	0,8975	1,4995	7,62	7,33	—
CH ₂ =CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	66,3	81—82/3,5	0,8865	1,4925	7,75	7,33	—
H	H	CH ₂ =CH	77,8	50—52/2	0,9140	1,4910	9,28	9,39	[7]
H	H	CH ₃ CH=CH	63,4	58—60/2	0,9025	1,4915	8,5	8,58	[7]

Взаимодействие винилпропаргильных эфиров (X, XI) с пиперидином в присутствии смеси порошкообразной и однохлористой меди. К смеси однохлористой и порошкообразной меди (1:1; 0,05 моля) и 50 мл сухого эфира при—10° добавляли 0,125 моля пиперидина. Смесь перемешивали

0,5 часа при -15° , после чего при той же температуре прикапывали 0,05 моля винилпропаргильного эфира (X, XI). При 15° перемешивание продолжали 7 час. и 14 час. при комнатной температуре. После обычной обработки получено 1,09 г (12,3%) амина XII из X, и 1,5 г (17%) из XI, т. кип. 96—97/2 мм, n_D^{20} 1,5385, d_4^{20} 0,9188. Найдено %: N 8,1. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,91. ИК спектр, cm^{-1} : 2072, 1630, 1006—1058, 846—884.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXI. ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԵՀԱԼՈԳԵՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ ՉՈՒԿՑԻՌՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊՐՈՐԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Պրոպենիլ- և իզոբրոտենիլպրոպարգիլային հալոգենիդները պղնձի միարժեք աղի և պիպերիդինի ներկայությամբ հեշտությամբ ենթարկվում են կատալիտիկ դեհալոկոնդենսացման, առաջացնելով գերլհազեցած ածխաջրածիններ, որոնք իրենցից ներկայացնում են ելային հալոգենիդների ածխաջրածնային մասերի դիմերներ, ընդ որում առաջին ժամանակ նկատվում են նաև անոմալ դեհալոկոնդենսացման պրոդուկտներ: Ալիլպրոպարգիլային և էթինիլալիլային, ինչպես նաև վինիլացետիլենային կարբինոլների եթերները և էսթերները վերը նշված պայմաններում առաջացնում են միայն լհազեցած ամիններ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXI. THE SPECIFICITY OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED PROPARGYLHALOIDES FOR CATALYTIC DEHALOCONDENSATION REACTION

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

Propyl and *i*-butylpropargylhalides are easily subjected to dehalo-dimerisation in the presence of cuprous chloride and powdered Cu mixtures. Allylpropargyl-, ethenylallylhalide and vinylacetylene carbinol esters only substitution products are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
2. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
3. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974).
4. Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
5. А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР. ХИ, 19, 650 (1966).
6. Ф. С. Киноян, С. К. Пиренян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 24, 871 (1971).
7. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975).
8. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).

УДК 541.128.1+547.32+547.312

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXII. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

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

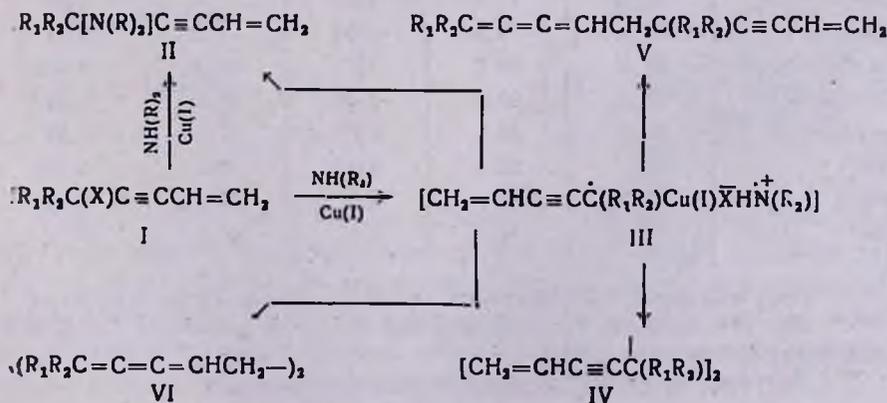
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1975

Получены данные, подтверждающие, что реакция каталитической дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов протекает по радикальному механизму, а замещение галогена аминами—по нуклеофильному.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Влияние растворителей на механизмы реакций и направление химических процессов является одним из важных вопросов в химии, имеющих большое практическое значение [1,2]. Особый интерес представляют эти вопросы для полифункциональных соединений, у которых наличие нескольких реакционноспособных центров значительно расширяет сферу влияния растворителей. Учитывая, что с качественной стороны изменение свойств среды до некоторой степени аналогично изменению природы реагирующих частиц, было интересно проследить за влиянием растворителя на недавно открытую реакцию восстановительной дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов, приводящую к образованию высоконепредельных углеводородов (17—82%) и сопровождающуюся образованием продуктов замещения аминами (4—14%) [3]. Предполагалось что первые продукты получают посредством рекомбинации промежуточных радикалов, последние же—либо путем депротонизации амин-катионного радикала с образованием аминного радикала и его последующей рекомбинацией с углеводородным радикалом, либо посредством нуклеофильного замещения по схеме



Данные ЭПР показывают, что по крайней мере один из процессов протекает по радикальному механизму. В нашем случае возможность протекания двух процессов по разным механизмам побудила нас изучить влияние разных растворителей на выход и соотношение продуктов.

Известно, что при радикальных процессах полярность растворителя имеет меньшее значение, чем при гетеролитических [4]. Проведенные нами исследования показали (табл. 1 и рис. 1), что при применении полярных протонных и апротонных растворителей на всем протяжении процесса превалирует образование аминов, в то время как аполлярные растворители приводят к повышению выходов продуктов дегалодимеризации [5]. Направление процесса при применении диметилформаида, ацетонитрила, диметилсульфоксида, спирта и нитрометана в сторону винилацетиленовых аминов свидетельствует об образовании последних в результате нуклеофильного замещения. В данном случае в отличие от обычного замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах в отсутствие катализатора и растворителя [6] не наблюдается образования продуктов аномального замещения (табл. 1 и 2). Из табл. 1 видно, что скорость S_N -реакции увеличивается протонными растворителями (спирт, вода) в большей степени, чем апротонными диполярными растворителями (диметилформамид и диметилсульфоксид), несмотря на их сравнительно высокие диэлектрические проницаемости и большие дипольные моменты. Это объясняется тем, что диполярные апротонные растворители обладают слабыми ионизирующими свойствами и плохо сольватируют уходящий анион [7,8].

Таблица 1

Влияние растворителя на направление взаимодействия винилпропаргильных галогенидов с пиперидином

Растворители	Общий выход углеводов, %	Выход амина, %	Дипольный момент растворителей, Д	ϵ при 25°C [1]	Выход углеводов
					Выход продукт. замещ.
Бензол	82,6	—	0	2,3	
Октан	78,5	—	0	1,9	
Толуол	55,5	8,0	0,25	2,4	6,94
Стирол	53,8	11,3	0,56	8,5	4,76
Эфир	77,9	4,2	1,04	4,2	18,54
Этанол*	23,6	56,3	1,7	24,3	0,372
Нитрометан**	28,6	62,5	3,45	38,6	0,447
Ацетонитрил	50,0	40	3,51	37,5	1,25
ДМФ	34,4	25,4	3,85	36,7	1,352
ДМСО	17,2	31,6	3,9	48,9	0,544
Вода***	—	4,5	1,8	78,5	0

* Получено также 7,2% этилового эфира диметилвинилэтилкарбинола.

** При использовании бутламина выход продуктов замещения 37,8%, выход непредельных углеводов 56%.

*** Получено также 90,9% диметилвинилэтилкарбинола.

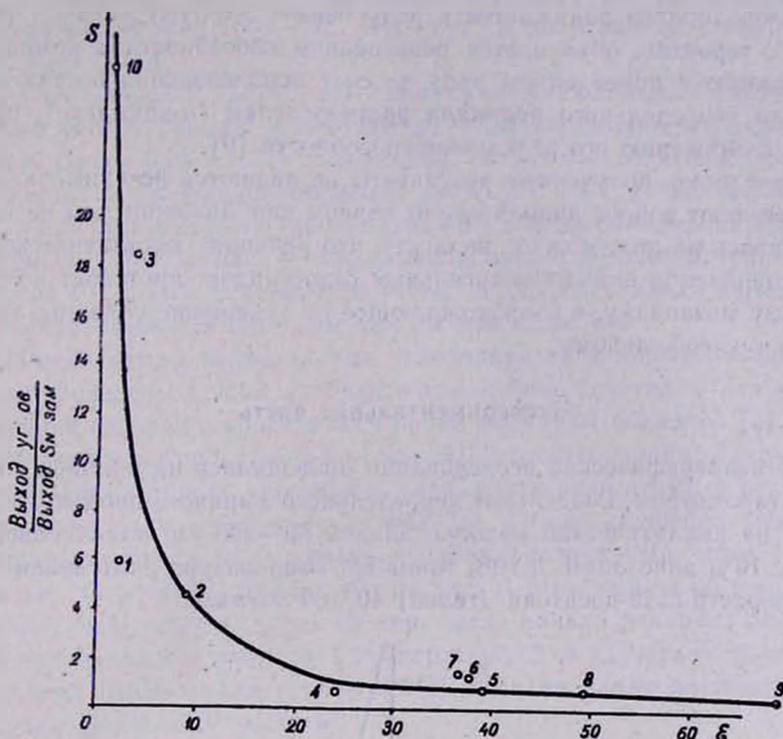


Рис. 1. Влияние растворителя на соотношение продуктов реакции.

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных аминов II и углеводородов IV—VI от количества катализатора в среде нитрометана

Кол-во исходных соединений, г-мо.ш		Кол-во катал-а, г		Время, час	Общий выход уг-в, %	Выход амина, %	Строение аминов	Ссылка на литературу
пиперидин	хлорид I R=R=CH ₂	Cu	Cu ₂ Cl ₂	t, °C				
0,25	0,1	—	—	6 (-15+18) ком.	—	48,2	кумуленовые	[6]
0,25	0,1	0,2	0,2	.	13,5	60,0	винилпропаргильные	[3]
0,25	0,1	1	2,5	.	28,0	62,5	винилпропаргильные	[3]

Далее оказывается, что выход продуктов нуклеофильного замещения понижается в ряду вода > втор.амин > перв. амин > спирт до такой степени, что спирт может быть применен в качестве среды для проведения реакции с аминами. Место воды в приведенном ряду, по-видимому, может быть объяснено ее более высокой способностью к сольватации уходящего аниона путем образования водородных мостиков.

При применении апротонных растворителей выход высоконепредельных углеводов понижается в ряду бензол > толуол > стирол (табл. 1). Это, вероятно, объясняется повышением способности к комплексообразованию в приведенном ряду за счет использования несвязующей орбитали непредельного радикала растворителем (*n*-комплекс), приводящим к снижению его реакционной способности [9].

Безусловно, полученные результаты не являются исчерпывающими, а затрагивают вопрос лишь в самом первом приближении, тем не менее, основываясь на них, можно полагать, что реакция каталитической дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов протекает по радикальному механизму, а сопровождающее ее замещение галотена аминами—по нуклеофильному.

Экспериментальная часть

Хроматографические исследования проводились на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение непредельного аминного продукта проводилось на аналитической колонке длиной 80—200 см, наполненной целитом с 10% апиезона-L и 10% твина-85. Температура разделения 150—170°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

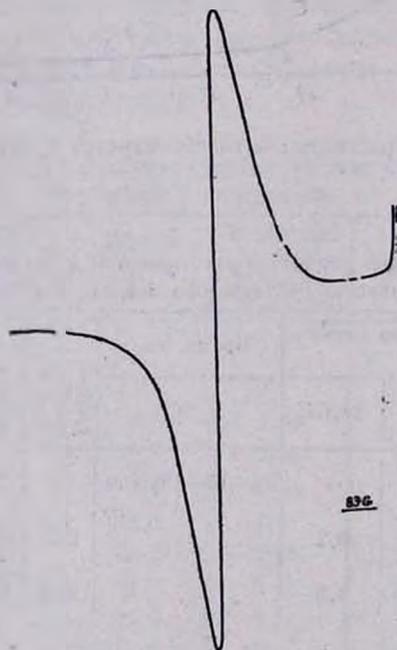


Рис. 2. Спектр ЭПР органических радикалов при 25°: 1 — толуол, 2 — стирол, 3 — эфир, 4 — спирт, 5 — нитрометан, 6 — ацетонитрил, 7 — ДМФ, 9 — H₂O (o), 10 — бензол (o).

Хроматографические данные непредельных углеводов получены на колонке длиной 200 см, наполненной хезосорбом с 15% апиезона-L

и 6,5% твина-85. Скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин. Температура разделения 160—180°. ИК спектры записаны на спектрометре UR-10 и ИКС-14А.

Общее описание проведенных опытов по влиянию растворителей на реакцию каталитической дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов. Смесь 0,25 г-моля пиперидина, 80 мл растворителя (табл. 1). однохлористой и порошкообразной меди (2,5 г+1 г) охлаждали до -15° , после чего медленно прикапывали 0,1 г-моля винилпропаргильного галогенида. Перемешивание продолжали при этой температуре 7 час., далее при комнатной температуре 14 час. и смесь оставляли на ночь. Затем обработка велась обычным для аминов способом.

Общие выходы непредельных углеводородов и винилпропагильных аминов приведены в табл. 1. Физико-химические константы полученных соединений совпали с константами ранее известных образцов [3].

Обнаружение радикалов методом ЭПР спектроскопии. Ампулы, изготовленные из стекла «молибден», заполняли реагентами и вставляли в резонатор радиоспектрометра ЭПР-2М. После смешения реагентов фиксировали сигнал ЭПР, спектр которого, полученный через 10 мин. после начала реакции, приводится на рис. 2. Максимальный по величине сигнал был получен через 33 мин. после начала реакции. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для расчета концентрации радикалов* использовали эталон ДФПГ. Концентрация радикалов оказалась порядка $6,1 \cdot 10^{18}$ част/см³.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXII. ԼՈՒՄԻՉԵՆԵՐԻ ԱԶԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՀԱՆԳԵՆԻԳԵՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԵՀԱԼՈՒՄԵՐԻՑԻԱՅԻՆ ԸՆԹԱՑՔԻ ՎՐԱ

ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Կ. Ն. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ծ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Հաստատված է, որ վինիլպրոպարգիլային հալոգենիդների կատալիտիկ դեհալոգիմերացումն ընթանում է ռադիկալային, իսկ հալոգենն ամիններով տեղակալման զուգահեռ ռեակցիան նուկլեոֆիլ մեխանիզմով:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXII. THE INFLUENCE OF THE SOLVENT ON THE CATALYTIC VINYLPROPARGYLHALIDE DEHALODIMERIZATION REACTION

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

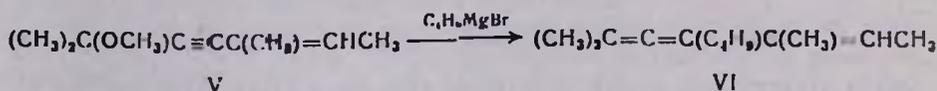
It has been shown that the catalytic dehalodimerization of vinylpropargylhalide proceeds by a radical mechanism while the accompanying substitution reaction of halide by amines-according to nucleophilic mechanism.

* Идентификация образующихся радикалов является предметом наших дальнейших исследований.

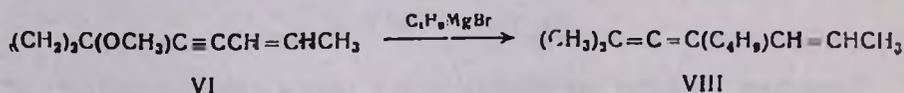
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Амис, Влияние растворителей на скорость и механизмы химических реакций, Изд. «Мир», М., 1968. Х. Райхардт, Растворители в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973.
2. А. Stretzieser Jr., Solvolytic Displacement Reactions, New York—San Francisco—Toronto—London, 1962, Chem. Rev., 56, 571 (1956).
3. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852, 27, 939 (1974).
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 123.
5. С. А. Grob, P. W. Shliss, Angew. Chem., 79, 1 (1967).
6. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanyan, IUPAC, Abstracts of Congress lectures and Scientific papers, London, 1965, 226. Angew. Chem., 75, 1034 (1963). С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
7. А. Дж. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963).
8. Бьянка Чубар, Усп. хим., 34, 1227 (1965).
9. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. хим., 36, 475 (1967); Ю. Л. Спирин, Усп. хим., 38, 1201 (1969).

Интересные результаты были получены при введении метильной группы у терминального углеродного атома эфира I. Оказалось, что с втор. бутенилпропаргиловым эфиром V реагирует только реактив Гриньяра нормального строения, причем карбанион атакует ацетиленовый атом углерода.



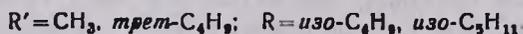
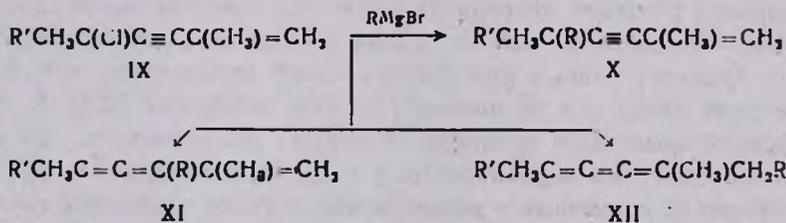
Аналогичная картина имела место и при введении метильной группы у конечного углеродного атома винильной группировки эфира винилэтинилкарбинола.



Таким образом, замена водорода у конечного углеродного атома винильной группы на метильную приводит к изменению направления реакции, т. е. к предотвращению образования бутатриенов.

Полученные данные могут быть легко объяснены с точки зрения предложенного нами ранее для этой реакции циклического переходного состояния [1,2].

Нами изучено также взаимодействие с реактивом Гриньяра изопропилацетиленового хлорида IX, не реакционноспособного по отношению к аминам [3,4]. Оказалось, что при этом образуется смесь продуктов как нормального (X), так и аномального (XI, XII) замещения (табл. 2).



Различие поведения хлорида IX в реакциях с аминами и магнийорганическими соединениями объясняется, на наш взгляд, большей нуклеофильностью последних.

Замещение галогена карбанионами в пропилацетиленовом хлориде XIII протекает аналогично реакции с аминами, приводя к образованию ожидаемых непредельных углеводородов XIV—XVI.

Таблица 1

Ненасыщенные углеводороды II, III, VI, VIII

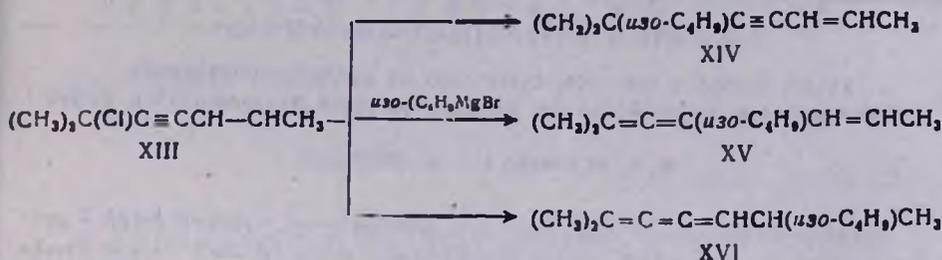
Исходные эфиры	Полученные соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹		
							C	H	C	H	C=C=C	C=C=C=C	CH=CH ₂
I	II	C ₃ H ₇	33,3	64—67/15	1,4795	0,7906	87,86	12,07	89	12	1965	—	910, 980, 3100
	III		6,6	75—80/15	1,4945	0,8030	87,58	11,85	88	12	—	2065	—
I	II	C ₄ H ₉	42,7	64—68/8	1,4800	0,7924	88,10	12,30	87,80	12,19	1968	—	900, 990, 3104
	III		6,1	75—80/6	1,4960	0,8062	87,96	12,03	87,80	12,19	—	2075	—
I	III	изо-C ₃ H ₇	46,6	75—76/12	1,4995	0,7949	87,72	11,63	83	12	—	2065	—
I	III	изо-C ₄ H ₉	50,0	74—76/5	1,4995	0,8065	87,48	11,84	87,80	12,19	—	2069	—
IV*	II	C ₄ H ₉	4,8	69—75/1	1,4705	0,8198	86,92	12,31	87,37	12,62	1958	—	900, 985, 3095
	III		25,2	95—100/1	1,4730	0,9245	87,04	12,48	87,37	12,62	—	2065	—
VII	VIII	C ₄ H ₉	56,0	38—40/1	1,4836	0,8056	87,52	12,31	87,80	12,19	1955	—	—
V	VI	C ₄ H ₉	43,1	63—65/1	1,4785	0,8261	87,38	12,04	87,63	12,36	1955	—	—

* 2,5,6,6-Тетраметил-5-метокси-1-гексен-3-ин.

Таблица 2

Ненасыщенные углеводороды X_n—XII, XIV—XVII

Исходные хлориды	Полученные соединения	R'	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹		
								C	H	C	H	C=C	C=C=C	C=C=C=C
IX	X	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	26,0	58—59/13	1,4732	0,8021	87,31	11,74	87,80	12,19	2225	—	—
	XI			19,0	70—75/15	1,4853	0,8032	87,48	11,86	87,80	12,19	—	1965	—
	XII			21,0	66—71/3	1,5012	0,8052	87,53	11,87	87,80	12,19	—	—	2065
IX	X	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	34,4	54—56/12	1,4758	0,8000	87,16	12,07	87,64	12,35	2220	—	—
	XI			16,0	60—61/1	1,4833	0,8116	87,28	12,30	87,64	12,35	—	1965	—
	XII			20,9	71—75/1	1,5003	0,8179	88,10	12,03	87,64	12,35	—	—	2070
IX	X	трет-C ₄ H ₉	изо-C ₄ H ₉	13,5	61—63/1	1,4667	0,9013	87,05	12,75	87,37	12,62	2222	—	—
	XI			21,3	71—75/1	1,4738	0,9114	87,12	12,54	87,37	12,62	—	1955	—
	XII			16,7	92—96/1	1,4782	0,9237	87,21	12,29	87,37	12,62	—	—	2075
XIII	XIV	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	40,8	69—73/11	1,4690	0,7992	87,42	12,25	87,80	12,19	2210	—	—
	XV			16,5	52—59/1	1,4812	0,8013	87,51	12,07	87,80	12,19	—	1960	—
	XVI			8,7	62—61/1	1,4925	0,8072	87,63	12,30	87,80	12,19	—	—	2070



Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном с 5% апиезона и 15% твина. Температура разделения 130—170°, скорость газа-носителя (гелий) 50—70 мл/мин. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 и ИКС-14А. Исходные эфиры и хлориды синтезированы известными методами [5]. Константы синтезированных эфиров и хлоридов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Винилацетиленовые эфиры I, IV, V, VII и хлорид IX

Исходные хлориды и эфиры	Общий выход, %	Т. кип., °С/ мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Cl	C	H	Cl
I	85,6	56—57/25	1,4520	0,7952	78,65	10,45	—	78,25	10,14	—
IV	70,5	69—72/11	1,4620	0,8415	78,96	12,33	—	78,57	11,90	—
V	75,3	60—63/13	1,4540	0,8209	79,32	10,92	—	78,94	10,50	—
VII	68,7	55—56/15	1,4648	0,8164	78,57	10,41	—	78,25	10,14	—
IX	65,4	46—47/2	1,4820	0,9033	69,98	10,03	20,22	69,56	9,85	20,57

Общее описание взаимодействия алкенилацетиленовых хлоридов и эфиров с реагентами Гриньяра. К алкилмагниибромиду, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,31 г-моля алкилгалогенида в 100 мл абс. эфира, при охлаждении постепенно прибавляли 0,1 г-моля свежеперегнанного алкенилацетиленового хлорида или эфира. Перемешивание продолжали при 35—40° 4—6 час. Реакционную смесь обрабатывали 100 мл 5% соляной кислоты при 0°, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

ԶԼԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIII. ԵՆԻՆԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ, ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՌԱՆՁՆԱԶԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍԵԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ալկենիլացեախիլենային եթերներում և քլորիդներում ալկոքսի խմբի և քլորի մագնեզիումօրգանական միացություններով տեղակալման ուղղությունը միանիշ կերպով որոշվում է տեղակալիչների տարածական դործոններով: Ստացված են տվյալներ, որոնք վկայում են, որ նշված փոխազդեցություններն ընթանում են ցիկլիկ անցման վիճակով:

THE REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS
XXXIII. SOME ASPECTS OF THE INTERACTION OF ENYNE ETHERS
AND CHLORIDES WITH MAGNESIUMORGANIC COMPOUNDS

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown, that the direction of substitution of alcoxy groups and chloride in alkenylacetylenic ethers and chlorides by magnesiumorganic compounds is determined only by steric factors of the substituent. Accumulated data indicates that the reaction proceeds through transitional cyclic states.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Бадаян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
2. М. С. Саргсян, Ш. О. Бадаян, Арм. хим. ж., 28, 546 (1975).
3. С. А. Вартачян, Ш. О. Бадаян, М. Р. Бархударян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 20, 819 (1967).
4. Ш. О. Бадаян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
5. Н. И. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683.

УДК 542.947+547.526+547.651

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

СХVIII. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

А. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и Г. Л. ГАБРИЕЛЯН

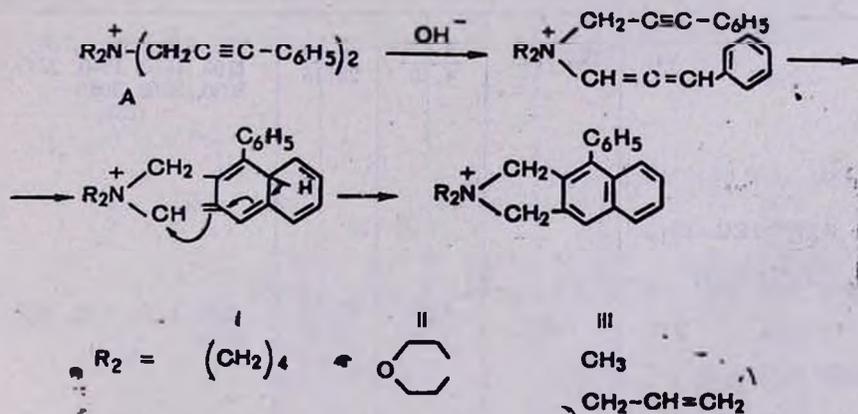
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VI 1975

Осуществлена внутримолекулярная циклизация солей диалкилди-(3-фенилпропаргил)- и -(3-алкенилпропаргил) (3-фенилпропаргил) аммония. В первом случае образуются соответствующие 2,2-диалкил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиниевые соли, во втором — смеси обоих возможных продуктов циклизации, а именно, 2,2-диалкил-4-алкенил-5,6-бензизоиндолиния и -4-фенилизонидолиния с преобладанием первого изомера.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Внутримолекулярная циклизация солей аммония [1,2] распространена на соли общей формулы А (I—III) и Б (IV—IX). Циклизация солей А, приводящая к образованию солей 2,2-диалкил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиния, может быть осуществлена как в присутствии каталитических количеств щелочи, так и в ее отсутствие.



В последнем случае требуется продолжительное нагревание. Так, например, в водном растворе в отсутствие щелочи для циклизации солей I—III требуется 6-, 8- и 24-часовое нагревание (90—95°), соответственно.

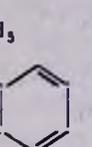
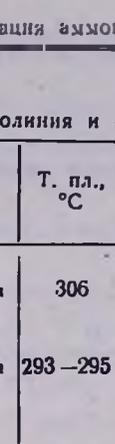
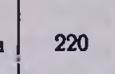
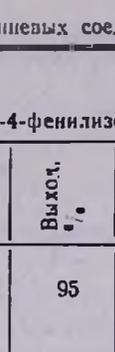
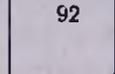
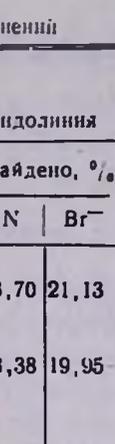
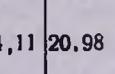
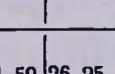
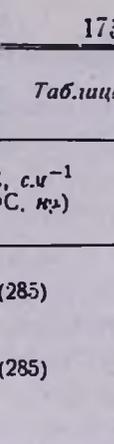
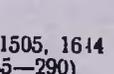
Циклизация солей Б, за исключением соли VIII, происходит по обоим возможным направлениям и приводит к образованию смеси солей 2,2-диалкил-4-алкенил-5,6-бензизоиндолиния и -4-фенилизонидолиния (табл.)

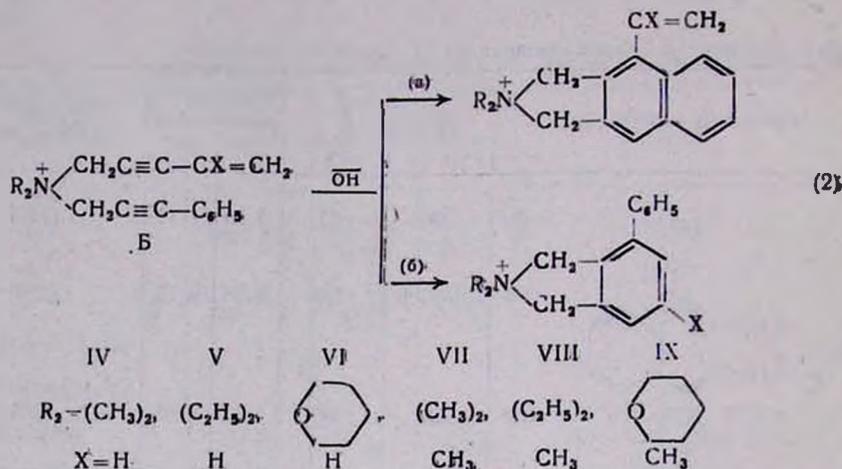
Результаты циклизации солей I—IV, VI—IX в соли 2, 2-диалкил-

Исходная соль	Т. пл., °C	Вычислено Найдено, %		ИКС, см ⁻¹ (УФС мк)	
		N	Br ⁻		
$\begin{array}{l} \text{R}_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$	I	150—152	$\frac{3,73}{3,68}$	$\frac{20,99}{21,05}$	(240)
	II	162—163	$\frac{3,51}{3,53}$	$\frac{20,05}{20,20}$	(245)
	III	гирр.	$\frac{3,62}{3,68}$	$\frac{21,80}{21,05}$	722, 778, 1497, 1572, 1607, 1691, 2230, 3037, (245)
$\begin{array}{l} \text{R}_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$	IV	135—137	$\frac{4,71}{4,60}$	$\frac{26,30}{26,31}$	(230)
	VI	140	$\frac{4,10}{4,04}$	$\frac{22,90}{23,12}$	1488, 1538, 1598, 1608, 1698, 1616, 2257, 3070 (240)
$\begin{array}{l} \text{R}_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	VII	133—135	$\frac{4,42}{4,40}$	$\frac{25,30}{25,15}$	910, 940, 1565, 1600, 1790, 1870, 1940, 2235, 3030, 3060, 3080 (235)
	VIII	90	$\frac{4,33}{4,04}$	$\frac{23,00}{23,12}$	1580, 1620, 2235, 3030, 3060 (235)
IX	115—117	$\frac{3,91}{3,88}$	$\frac{23,61}{22,22}$	920, 1605, 2235 (235)	

Таблица

4-фенил(алкенил)-5,6-бенгизоиндолиния и -4-фенилизоиндолиния

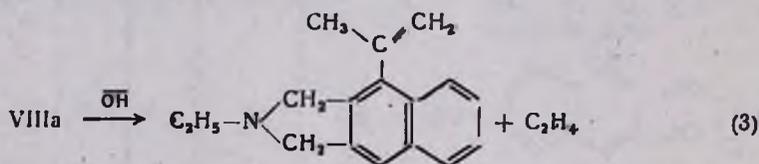
Продукты циклизации	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %		ИКС, см ⁻¹ (УФС, мμ)
			N	Br ⁻	
Ia	306	95	3,70	21,13	(285)
 IIa	293—295	92	3,38	19,95	(285)
 IIIa	220	80	4,11	20,98	1475, 1505, 1614 (285—290)
 IVa	235	98 (IVa, IV6)	4,59	26,25	743, 792, 820, 864, 961, 988, 1016, 1380, 1390, 1504, 1560, 1600 (295)
 IV6					
 VIa	230		4,13	23,39	746, 795, 814, 905, 930, 951, 1070, 1138, 1164, 1459, 1600, 1608, 1721 (240, 295)
 VI6		93 (VIa, VI6)			
 VI'a	255	60	4,71	24,90	880, 1580, 1610, 3080 (280)
 VII6	215	25	4,32	25,27	770, 3015, 3050 (250)
 VIIIa	215	94	3,94	23,60	920, 1505, 1585, 1605, 1635, 3060, 3075 (280)
 IXa	255—256		3,61	22,5	1510, 1580, 1605, 1635 (280)
 IX6		92 (IXa, IX6)			



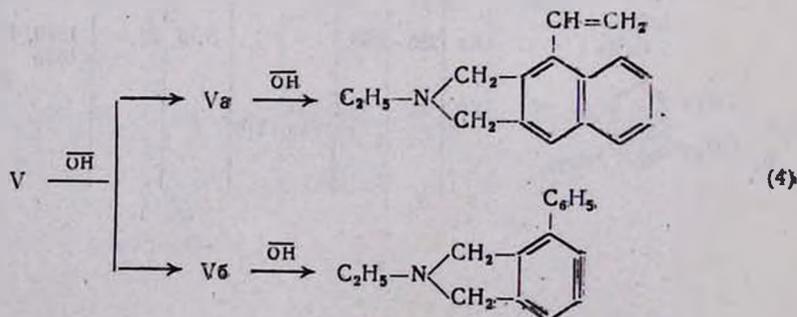
Интересно отметить, что в смеси преобладает продукт циклизации по (а). В случае соли VIII единственным продуктом реакции является VIIIa с 94% выходом. Ранее было установлено, что диалкилпропаргильные соли, содержащие в качестве «диенового» компонента 3-винилпропаргильную и особенно 3-изопропенилпропаргильную группу, циклизуются значительно легче и быстрее, чем соли, содержащие 3-фенилпропаргильную. Результаты циклизации солей IV—IX свидетельствуют о том, что в том же порядке изменяется и склонность названных групп вовлекаться в циклизацию в качестве «диенофильного» компонента.

Благодаря плохой растворимости бензизоиндолиниевых солей IVa, VIa и IX в абс. этаноле и VIIa в воде нам удалось их выделить из смеси в чистом виде. Разделить смесь Va и Vб нам пока не удалось.

Водно-щелочным расщеплением VIIIa получен 2-этил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолин с 70% выходом



Смесь продуктов циклизации соли V также была подвергнута водно-щелочному расщеплению. Общий выход изомерных изоиндолинов составил 68%.



Исходные амины синтезированы по реакции Манниха. Полученные из них соли, продукты их циклизации и 2-этил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолин описываются впервые.

Экспериментальная часть

1. Общее описание циклизации. К водному раствору испытуемой соли щелочи колеблется от 1 до 2%. При плохой растворимости соли реакционной смеси в зависимости от растворимости исходной соли концентрация щелочи колеблется от 1 до 2%. При плохой растворимости соли реакционная смесь слегка подогревается теплой водой, сразу начинается экзотермическая реакция, через 2 часа реакционная смесь нейтрализуется бромистоводородной кислотой, выпаривается досуха и продукт циклизации экстрагируется абс. спиртом. В случае образования нерастворимых продуктов циклизации (соли Ia—IIIa, VIIa) последние отделяются фильтрованием.

Чистота солей *изо*- и бензизоиндолина установлена с помощью ТСХ. В качестве растворителей применялись бутанол, этанол, уксусная кислота и вода, в качестве носителя—силуфол-UV-254. R_f для IVa 0,44, VIa 0,64 (8:2:1:3), VIIa 0,29, VIIb 0,32 (11:6:1,5:3), VIIIa 0,48, IXa 0,68 (10:5:1:3).

Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диэтил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолина (VIIIa). К раствору 1,5 г (0,0043 г-моль) соли VIIIa прибавляется 4-кратное мольное количество 25% водного раствора едкого кали. Реакционная смесь кипятится 2—3 часа. Затем реакционный остаток и перегон экстрагируются эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промываются соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора выделяется 0,7 г (70%) 2-этил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолина с т. кип. 140—141°/1 мм. Не образует пикрата. Найдено %: С 85,11; Н 8,03; N 5,89. С₁₇H₁₉N. Вычислено %: С 86,07; Н 8,01; N 5,90.

По данным ТСХ, вещество индивидуально. ИКС, см⁻¹: 1590, 1645, 3030 (ароматическое кольцо), 915, 3060, 3075 (концевая винильная группа).

$$\text{УФ } \frac{E_{\text{EtOH}}}{\lambda_{\text{max}}} \text{ Нм } 280$$

В газометре собрано 60 мл (60%) этилена.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХVIII. ԵՆՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, ԷԼ. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Գ. Լ. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ

Իրականացվել է դիակիրիդի-(3-ֆենիլպրոպարգիլ)- և -(3-ալկենիլպրոպարգիլ)-(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային ցիկ-

լացումը: Առաջին դեպքում առաջանում են համապատասխան 2,2-դիալկիլ-4-ֆենիլ-5,6-բենզիզոլինդոլինիումային աղեր, երկրորդ դեպքում առաջանում է 2,2-դիալկիլ-4-ալկենիլ-5,6-բենզիզոլինդոլինիումային և 4-ֆենիլիզոլինդոլինիումային աղերից կազմված խառնուրդ առաջին իզոմերի գերակշռությամբ:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXVIII. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION

A. T. BABAYAN, E. H. CHYKAJIAN, EI. H. CHYKAJIAN and G. L. GABRIELIAN

Intramolecular cyclization of dialkyldi-(3-phenylpropargyl)- and (3-alkenylpropargyl)(3-phenylpropargyl)ammonium salts has been performed. In the first case the salts of the 2,2-dialkyl-4-phenyl-5,6-benzisoindolines are formed while in the second case a mixture of two possible products of cyclization, namely 2,2-dialkyl-4-alkenyl-5,6-benzisoindolinium bromide and -4-phenylisoindolinium bromide are formed, which consists mainly of the first isomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ДАН Арм. ССР, 52, 281 (1971).
2. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛЕНДИАМИНОВ С ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАНОМ И ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

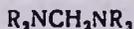
Поступило 18 VII 1975

Показано, что взаимодействие эквимольных количеств три-*n*-бутилборана и метиленадиаминов при 150° протекает с разрывом одной из N—C связей последнего и приводит к образованию третичного амина, диалкиламиноди-*n*-бутилборана и бутена-1. Образование первых двух продуктов с несколько лучшими выходами и при более мягких условиях имеет место и при взаимодействии метиленадиаминов с тетра-*n*-бутилдибораном.

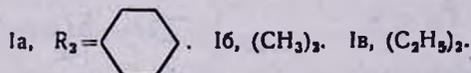
Обсуждается возможная схема образования названных продуктов.
 Библ. ссылок 8.

Ранее нами было показано, что взаимодействие три-*n*-бутилборана с пиперидином приводит к аминборану, нагреванием которого при 150° получают эквимольные количества водорода, бутена-1 и пиперидиноди-*n*-бутилборана с выходами ~70%. В случае *N*-метилпиперидина аминборан не был выделен, нагревание же эквимольной смеси компонентов привело к образованию метана, бутена-1 и пиперидиноди-*n*-бутилборана с выходами ~10% [1]. Различие выходов продуктов взаимодействия пиперидина и *N*-метилпиперидина с три-*n*-бутилбораном можно было объяснить различной прочностью связей N—H и N—C.

В продолжение этих исследований в настоящей работе исследовано взаимодействие с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном метиленадиаминов I а-в, являющихся алкиламиинными аналогами *N*-метилпиперидина.



Ia—в



Известно, что метиленадиамины легко реагируют с электрофилами с разрывом N—C связи [2]. Циннер и др. [3] объясняют их повышенную реакционную способность «готовностью» к диссоциации на карбиммониевый катион и амидный анион.



Приведенные данные указывали на то, что метилендиамины должны сравнительно легко реагировать с три-*n*-бутилбораном, приводя к образованию продуктов распада первоначально образующихся аминборанов.

И действительно, взаимодействие эквимольных количеств дипиперидинометана и три-*n*-бутилборана имеет место уже при 130°, приводя к *N*-метилпиперидину, бутену-1 и пиперидиноди-*n*-бутилборану с выходами ~50%.

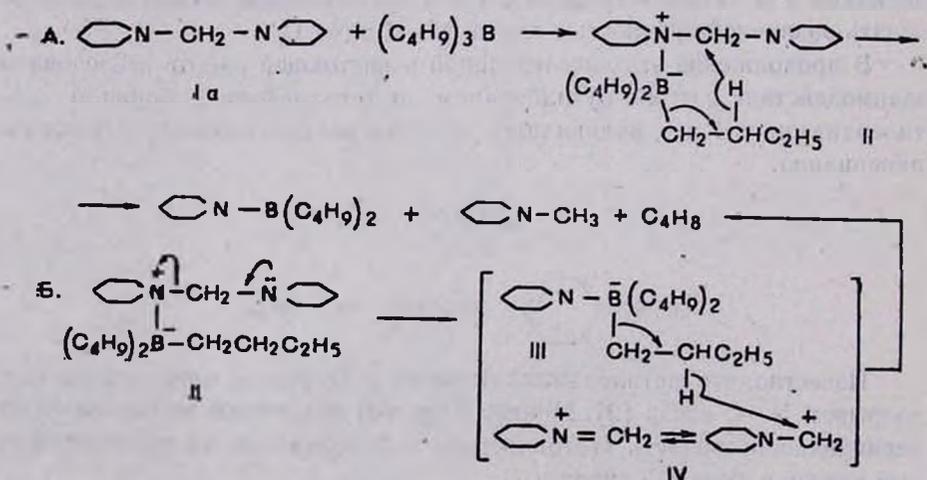
Аналогичные результаты получаются и при взаимодействии тетраметилметилендиамина (Iб) с три-*n*-бутилбораном, приводящем к образованию эквимольных количеств продуктов разложения—триметиламина, бутена-1 и диметиламиноди-*n*-бутилборана.

Несколько иная картина имеет место при реакции тетраэтилметилендиамина (Iв) с три-*n*-бутилбораном. При взаимодействии их эквимольных количеств при 130° получаются равные количества бутена-1 и диэтиламиноди-*n*-бутилборана (55 и 51,5%, соответственно), а диэтилметиламин получается лишь с выходом 36%.

Можно было предположить, что образовавшийся во время реакции диэтилметиламин аналогично *N*-метилпиперидину [1] частично взаимодействует с три-*n*-бутилбораном с образованием диэтиламиноди-*n*-бутилборана и бутена-1.

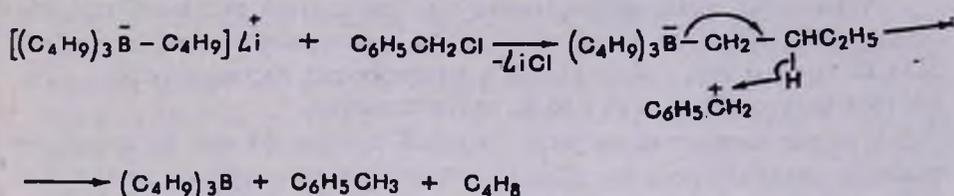
Для проверки этого предположения нами изучено взаимодействие диэтилметиламина с три-*n*-бутилбораном. И на самом деле при этом были получены бутен-1 и метан с выходами около 12%. Образование этих продуктов представляется схемой, аналогичной предположенной Михайловым с соотр. для образования аминборанов из триалкилборана и амиака, включающей в себя шестичленный циклический перенос [4].

Для взаимодействия метилендиаминов с три-*n*-бутилбораном теоретически возможны следующие две схемы.

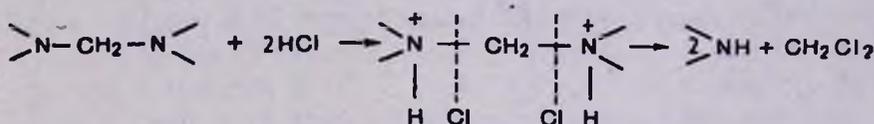


Нетрудно заметить, что схема А включает в себя шестичленный циклический перенос, аналогичный имеющему место в случае реакции *N*-

метилпиперидина с три-*n*-бутилбораном [1]. Согласно же схеме Б, имеет место диссоциация метилendiамина под влиянием три-*n*-бутилборана с образованием борениевого аниона (III) и карбиммониевого катиона (IV), отщепляющего от (III) гидридный водород с образованием продуктов расщепления. Схема Б основана на готовности к диссоциации метилendiаминов [3] и на литературных данных о расщеплении борениевых соединений алкил- и бензилгалогенидами [5].



Исходя из данных Атавина с сотр. [6] об образовании вторичного амина и дихлорметана из метилendiаминов и хлористого водорода и из предложенной ими схемы реакции



можно было предположить, что возможна и третья схема взаимодействия метилendiаминов с боранами. Но такое протекание реакции нам кажется маловероятным из-за тримолекулярности процесса.

Как видно из схем А и Б, первоначальным актом реакции метилendiаминов с три-*n*-бутилбораном независимо от дальнейшего ее протекания является комплексообразование. С этой точки зрения интересно было изучить взаимодействие диаминов I а-в с тетра-*n*-бутилдибораном, являющимся хорошим комплексообразователем. Нам казалось, что облегчением первой стадии можно достигнуть общего ускорения реакции и, следовательно, более легкого распада диамина.

Для выяснения этого вопроса дипиперидинометан был поставлен во взаимодействие с тетра-*n*-бутилдибораном в мольном соотношении 1:1. В ИК спектре реакционной смеси, снятом после 2-часового стояния при комнатной температуре, имелась полоса поглощения в области 2315 см^{-1} , характерная для ν_{N-H} и указывающая на наличие бор-аминного комплекса. После 2-дневного стояния при комнатной температуре обнаружено 45% *N*-метилпиперидина, выход которого при 10-часовом нагревании смеси при 100° достигает 76%.

Образование *N*-метилпиперидина нам представляется схемой, аналогичной схеме расщепления диаминов три-*n*-бутилбораном (А), только с четырехчленным циклическим переносом взамен шестичленного.

при 100° в последовательно соединенном змеевиковом приемнике, охлаждаемом смесью CO₂-ацетон, ничего не собралось. Лишь при температуре бани 130° наблюдалось образование продуктов расщепления. Собравшееся в змеевиковом приемнике за 30 час. вещество через склянку Тищенко с титрованным раствором соляной кислоты пропущено в газометр. Получено 405 мл (0,0181 моля, 44,5%) бутена-1, идентифицированного ГЖХ (сравнением с известным образцом). Обратным титрованием солянокислого раствора найдено 0,0168 моля (41%) амина. Подщелочением этого раствора при охлаждении после добавления эфира и титрованием эфирного экстракта найдено 0,0143 моля (35%) триметиламина с т. пл. пикрата 215—216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой реакционной смеси получено 3,3 г (0,0195 моля, 48%) диметиламиноди-*n*-бутилборана с т. кип. 47—48°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4345 [7]. Найдено M по титр. 170,6. Вычислено M 169. Обратным получено 1,3 г (31%) тетраметилметиленамина и 1,8 г (43,3%) три-*n*-бутилборана.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично, с той лишь разницей, что третичные амины выделялись перегонкой.

*Взаимодействие дипиперидинометана (Ia) с три-*n*-бутилбораном.* Из 7,9 г (0,0434 моля) три-*n*-бутилборана и 7,9 г (0,0434 моля) Ia получено 582 мл (0,02604 моля, 60%) бутена-1. Перегонкой реакционной смеси получено 6,2 г (68%) пиперидиноди-*n*-бутилборана с т. кип. 81—86°/2 мм, n_D^{20} 1,4615. Найдено %: C 75,10; H 13,43; N 5,13. C₁₃H₂₈N. Вычислено %: C 75,00; H 13,40; N 5,26. M по титр. 206,8. Вычислено 209.

В змеевиковом приемнике собрано 2,8 г (65%) *N*-метилпиперидина с т. кип. 100—101,5°/652 мм, n_D^{20} 1,4355 и т. пл. пикрата 148°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Обратно выделено 2 г (25%) три-*n*-бутилборана и 1,4 г (18%) дипиперидинометана.

*Взаимодействие тетраэтилметиленамина (Iв) с три-*n*-бутилбораном.* Из 7 г (0,0384 моля) три-*n*-бутилборана и 6 г (0,0384 моля) Iв получено 516 мл (0,023 моля, 59,8%) бутена-1. Перегонкой реакционной смеси получено 3,9 г (51,5%) диэтиламиноди-*n*-бутилборана с т. кип. 62—64°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4357 [8]. M по титр. 197. Вычислено 195,6.

В змеевиковом приемнике собрано 1,3 г (36%) диэтилметиламина с т. кип. 58—60°/652 мм, n_D^{20} 1,3905 и т. пл. пикрата 182—183°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Обратно выделено 0,7 г (10%) три-*n*-бутилборана и 1,4 г (22,8%) тетраэтилметиленамина.

*Взаимодействие диэтилметиламина с три-*n*-бутилбораном.* К 8,5 г (0,0467 моля) три-*n*-бутилборана, помещенного в двухтубусную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным последовательно со змеевиковым приемником, охлаждаемым смесью CO₂-ацетон и газометром, прикапано 4 г (0,0467 моля) диэтилметиламина. Реакционная смесь нагревалась при температуре бани 130° 30 час. В газометре собралось 96 мл (0,00426 моля, 9,1%) метана. Собранный в

змеєвиковом приемнике бутен-1 пропущен в газометр. Получено 127 мг (0,00565 моля, 12%) бутена-1.

Взаимодействие дипиперидинометана (Ia) с тетра-н-бутилдигбораном. К 5,7 г (0,045 моля) тетра-н-бутилдигборана небольшими порциями прибавлено 8,2 г (0,045 моля) Ia. Наблюдается слабое разогревание смеси (35—45°). Протекание реакции контролировалось определением активного водорода в смеси и удалением легколетучих продуктов. После 20-часового стояния реакционной смеси обнаружено 42,9% борана. При подключении реакционной смеси к вакууму в змеєвиковом приемнике собрано 2 г (0,0202 моля, 45%) N-метилпиперидина с т. кип. 100—101°/650 мм. n_D^{20} 1,4370 и т. пл. пикрата 148°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Для завершения реакции смесь нагревалась при температуре бани 100° 10 час. Боран не обнаружен. Перегонкой получено 6,1 г (0,0292 моля, 65%) пиперидиноди-н-бутилборана с т. кип. 77—82°/1 мм, n_D^{20} 1,4619. В змеєвиковом приемнике собрано еще 1,4 г (31%) N-метилпиперидина.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично этому.

Взаимодействие тетраметилметилендиамин (Iб) с тетра-н-бутилдигбораном. Из 5,7 г (0,0456 моля) тетра-н-бутилдигборана и 4,7 г (0,0456 моля) Iб получено 4,7 г (64%) диметиламиноди-н-бутилборана с т. кип. 71—74°/6 мм, n_D^{20} 1,4350 и 0,0275 моля (60%) триметиламина с т. пл. пикрата 215—216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие тетраэтилметилендиамин (Iв) с тетра-н-бутилдигбораном. Из 7,7 г (0,0612 моля) тетра-н-бутилдигборана и 9,6 г (0,0607 моля) Iв получено 10,2 г (85%) диэтиламиноди-н-бутилборана с т. кип. 56—61°/2 мм, n_D^{20} 1,4355, M по титр. 201, вычислено M 197. Получено также 5 г (95%) диэтилметиламина с т. кип. 58—61°/650 мм, n_D^{20} 1,3895 и т. пл. пикрата 183—184°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ՄԵԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԳՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ Լ Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրի-ն-բուտիլբորանի և մեթիլենդիամինների էկզիմոլային քանակների փոխազդեցությունը 150°-ում ընթանում է վերջիններիս N—C կապերից մեկի խզումով և հանգեցնում է երրորդային ամինի, դիալկիլամինոդի-ն-բուտիլբորանի և բուտեն-1-ի առաջացման: Առաջին երկու միացությունների առաջացումն ավելի լավ էլքերով և ավելի մեղմ պայմաններում տեղի ունի նաև մեթիլենդիամինների և տետրա-ն-բուտիլդիբորանի փոխազդեցության արդյունքում:

Քննարկված է նշված միացությունների առաջացման հնարավոր սխեման:

THE INTERACTION OF METHYLENDIAMINES WITH
TRI-*n*-BUTYLBORON AND TETRA-*n*-BUTYLDIBORON

H. B. BAGHDASSARIAN, K. S. BADALIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown, that during the interaction of equimolar amounts of tri-*n*-butylboron and methylenediamines at 150° one of the N—C bonds is broken leading to the formation of dialkylaminodi-*n*-butylboron and butane-1.

High yields under milder conditions can be obtained if tetra-*n*-butyldiboron is used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 843 (1971).
2. G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter, Chem. Ber., 99, 1285 (1966); H. Böhlke, K. Hartke, Chem. Ber., 93, 1305 (1960).
3. G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter, H. Böhlke, Chem. Ber., 99, 1678 (1966).
4. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, ЖОХ, 32, 1969 (1962).
5. H. Jäger, G. Hesse, Chem. Ber., 95, 345 (1962).
6. А. С. Атавич, Э. Т. Дмитриева, ЖОрХ, 8, 472 (1972).
7. J. Ruff, J. Org. Chem., 27, 1020 (1962).
8. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН СССР, 136, 356 (1961).

РЕАКЦИЯ АЛКИЛБУТИН-2-ИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТРИ-*n*-
БУТИЛБОРАНОМ ИЛИ ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, С. М. МАРКАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 IX 1975

Показано, что алкилбутин-2-иловые эфиры (Ia, б) с три-*n*-бутилбораном при 150° образуют бутен-1, метилаллен, соответствующий алкокси(ди-*n*-бутил)боран и некоторое количество γ -изомера продукта моногидроборирования (II). В случае же тетра-*n*-бутилдиборана при комнатной температуре получается смесь продуктов моногидроборирования, образующая аллен лишь при 140°.

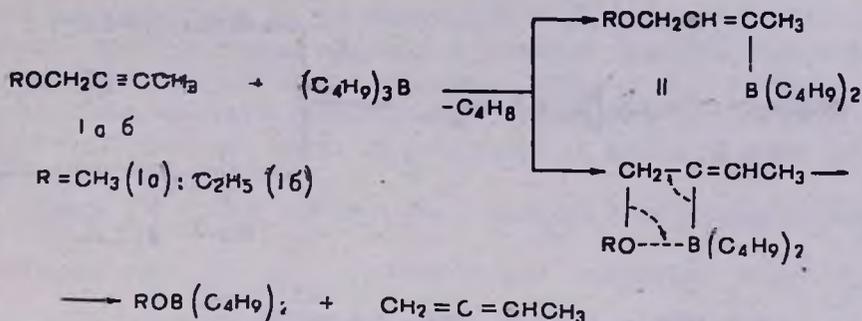
Табл. 1, библиографические ссылки 11.

В предыдущих исследованиях нами было установлено, что простые эфиры, содержащие β , γ -двойную связь, при нагревании с три-*n*-бутилбораном расщепляются с образованием алкена-1 и алкокси(ди-*n*-бутил)борана [1]. Те же продукты получаются и при взаимодействии названных эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном, но уже при комнатной температуре [2].

В продолжение этих исследований интересно было изучить поведение ацетиленовых эфиров по отношению к три-*n*-бутилборану и тетра-*n*-бутилдиборану.

7-часовое нагревание эквимольной смеси эфира Ia и три-*n*-бутилборана при 150° привело к образованию газовой смеси, содержащей 29% от теоретического количества метилаллена и 51% бутена-1, идентифицированных ГЖХ (сравнением с известным образцом). Перегонкой реакционной смеси получены метокси(ди-*n*-бутил)боран и высококипящее вещество, являющееся, по данным элементного анализа и молекулярного веса (определенного криоскопически), продуктом моногидроборирования исходного эфира. В ИК спектре имеется интенсивное поглощение в области 1620 см^{-1} , характерное для группировки В—С=C [3]. О наличии этой группировки говорит и сигнал с хим. сдвигом—80 м. д. (относительно эфирата трехфтористого бора) в спектре ЯМР¹¹В. Устойчивость этого соединения в условиях опыта, на наш взгляд, говорит о γ -расположении атома бора относительно алкокси группы (II).

Образование вышеназванных эфиров можно представить себе протекающим по схеме, аналогичной схеме взаимодействия алкилбутен-2-иловых эфиров с три-*n*-бутилбораном [1] и включающей в себя переалкилирование с образованием β - и γ -алкоксиборанов с последующим β -распадом β -изомеров.



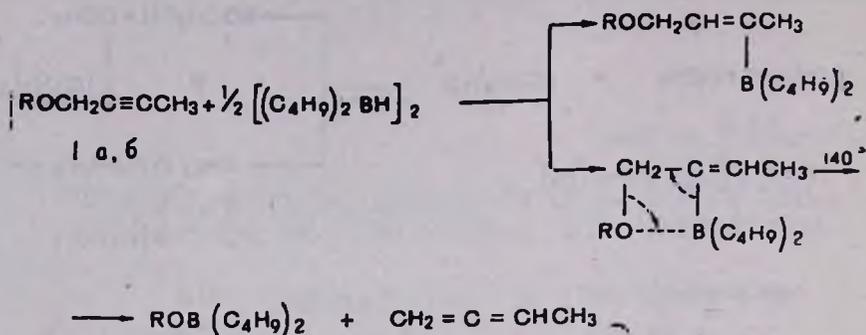
Увеличение продолжительности нагревания до 30 час. приводит к некоторому повышению выхода продукта взаимодействия. Так, выход аллена достигает 40%. Следует отметить, что во всех этих опытах наблюдается образование смолы. По-видимому, ацетиленовый эфир в присутствии три-*n*-бутилборана подвергается осмолению. Показано, что в отсутствие три-*n*-бутилборана в условиях опыта он почти количественно возвращается обратно.

Приблизительно аналогичные результаты получаются и при переходе к эфиру Ib (табл.).

При смешении эквимолярных количеств эфира Ia с тетра-*n*-бутилдигбораном имеет место сильное саморазогревание (120—125°), но в отличие от алкилкротиловых и алкил-3-метилбутен-2-иловых эфиров, отщепляющих в аналогичных условиях соответствующие алкены-1 [2], образования метилаллена не наблюдается. После 3-дневного стояния при комнатной температуре перегонкой выделена смесь продуктов моногидроборирования исходного эфира с выходом 40%, алкоголизом которой получен метилкротиловый эфир (86%), а нагреванием при 140°—метилаллен и метокси(ди-*n*-бутил)боран с выходом около 50%. В последнем случае одновременно выделен устойчивый к нагреванию γ -изомер продуктов моногидроборирования, метанолиз которого приводит к метилкротиловому эфиру.

Аналогичные результаты получаются и при взаимодействии эфира Ib с тетра-*n*-бутилдигбораном (табл.) и с 30% раствором ди-*n*-бутилборана в три-*n*-бутилборане.

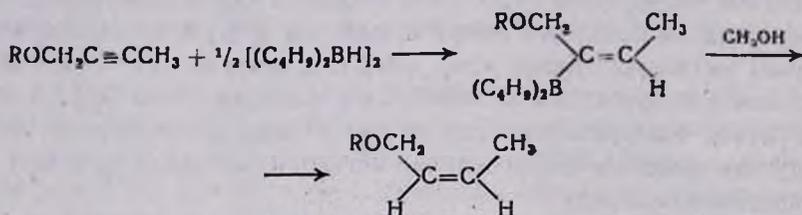
Полученные данные указывают на то, что алкилбутин-2-иловые эфиры гидроборируются тетра-*n*-бутилдигбораном с образованием смеси β - и γ -изомеров в соотношении $\sim 1:1$. Образование продуктов моногидроборирования согласуется с литературными данными о гидроборировании дизамещенных ацетиленов [4].



Таким образом, при взаимодействии алкилбутин-2-иловых эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном нам удалось выделить промежуточные продукты гидроборирования— β -алкоксивинилбораны, образование которых в случае сходно построенных бутен-2-иловых эфиров лишь предполагалось [1,2]. О сравнительной устойчивости β -алкоксивинилборанов говорят также литературные данные [5,6].

Устойчивость β -алкоксивинилборанов к β -распаду по сравнению с β -алкоксиалкилборанами [1,2], по-видимому, связана с взаимным удалением отщепляющихся групп, обусловленным переходом от sp^2 - к sp^3 -гибридизации углерода, связанного с атомом бора.

Отметим, что гидроборирование алкилбутин-2-иловых эфиров с последующим алкоголизмом может быть рекомендовано в качестве удобного препаративного метода их *цис*-гидрирования в алкилбутен-2-иловые эфиры.



Брауном с сотр. [7] изучено взаимодействие ацетиленовых и этиленовых углеводородов с тетра (3-метилбутил-2)дибораном в тетрагидрофуране (ТГФ) и показано, что ацетиленовые углеводороды обладают большей реакционной способностью, чем олефины. В наших опытах по гидроборированию бутен-2-иловых- [2] и бутин-2-иловых эфиров тетра-*n*-бутилдибораном без растворителя особой разницы в выходах продуктов не наблюдалось.

Исходя из данных Брауна с сотр. нами исследована реакция эфира Iб с тетра-*n*-бутилдибораном в ТГФ. 3-дневным стоянием при комнатной температуре получено 60% смеси продуктов моногидроборирования.

Для определения сравнительной склонности тройной и двойной связей в эфирах к атаке тетра-*n*-бутилдибораном было проведено совместное гидроборирование этилбутен-2-илового и этилбутин-2-илового эфи-

ров как в присутствии, так и в отсутствие ТГФ. При взаимодействии эквимолярной смеси названных эфиров с половинным молярным количеством тетра-*n*-бутилдиборана без растворителя была получена равномолекулярная смесь продуктов присоединения по двойной и тройной связям, в тетрагидрофуране же выход второго продукта превысил втрое выход первого.

Иоффе с сотр. [8] считают, что в растворе ТГФ бораны образуют комплексы типа $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ТГФ} \end{array}$, генерирующие гидридные ионы. Такие «восстановительные комплексы» восстанавливают даже хлорангидриды кислот.

С этой точки зрения различие полученных нами результатов гидроборирования без ТГФ и в его присутствии может быть объяснено изменением механизма реакции. Так, если в первом случае имеет место электрофильное присоединение, начинающееся с атаки атомом бора кратной связи, то во втором движущей силой реакции становится нуклеофильная атака гидрид-иона.

Экспериментальная часть

*Реакция метилбутин-2-илового эфира с три-*n*-бутилбораном.* К 8,6 г (0,047 моля) три-*n*-бутилборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным последовательно со змеевиковым приемником, охлажденным до -70° , и газометром, небольшими порциями прибавлено 4 г (0,048 моля) метилбутин-2-илового эфира. После 7-часового нагревания реакционной смеси в газометре ничего не собралось. Собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 854 мл (0,038 моля) газовой смеси, содержащей, по данным ГЖХ, 29% (0,0137 моля) метилаллена и 51,7% (0,024 моля) бутена-1. В ИК спектре имеются поглощения в областях 1975 и 1643 см^{-1} , характерные для алленовой группировки и концевой этиленовой связи, соответственно.

Перегонкой реакционной смеси получено 2,1 г (0,0135 моля, 28,5% метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $64-67^\circ/12 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4156 [9] и 1,8 г (0,00857 моля, 18,1%) γ -изомера моногидроборированного продукта с т. кип. $85-87^\circ/2,5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4495. Найдено %: С 74,00; Н 12,60; В 4,88. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BO}$. Вычислено %: С 74,28; Н 12,85; В 5,23. $M_{\text{криоск.}}$ 210,4, выч. М 210. ИК спектр, 1620 см^{-1} (В—С=C).

Обратно выделено 1,1 г (27,5%) исходного эфира и 2,3 г (26,7%) три-*n*-бутилборана. Остаток в перегонной колбе в количестве 1,5 г осмолился. Остальные опыты этой серии проведены аналогично. Результаты приведены в таблице.

Во всех опытах продукты реакции, кроме борорганических, идентифицированы ГЖХ (сравнением с известными образцами).

*Реакция метилбутин-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 8,4 г (0,1 моля) метилбутин-2-илового эфира небольшими порциями при-

Таблица

Взаимодействие три-*n*-бутилборана и тетра-*n*-бутилдиборана с эфирами строения $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

R	Гидроборирующий агент	Условия опыта, время, t°	Газовая смесь, %		Метилаллен, %	Ди- <i>n</i> -бутилалкоксидборан, %	Вернувшийся эфир, %	Вернувшийся три- <i>n</i> -бутилборан, %	Вернувшийся $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BH}]_2$, %	$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OR}$ $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$			Найдено, %			Вычислено, %			Мол. вес (в бензоле)
			Бутен-1, %	Бутен-2, %						т. кип., °C/мм	n_D^{20}	выход, %	C	H	B	C	H	B	
										найдено			вычислено						
CH ₃	(C ₄ H ₉) ₃ B	7 час., 150°	80,7	51,7	29	28,5	27,5	26,7		85—87/2,5	1,4495	18,1	74,00	12,60	4,88	74,28	12,85	5,23	210,4/210
		30 час., 150°	100	60,0	40	40,0	—	10,0				17,9							
C ₂ H ₅		30 час., 150°	110	68,0	42	41,2	—	10,0		98—100/3	1,4500	16,6	75,37	12,94	5,03	75,00	12,94	4,91	230/224
CH ₃	[(C ₄ H ₉) ₂ BH] ₂	3 дня, ком.					45,0		35,0	88—91/3	1,4485	40,0*	74,14	12,75	5,04	74,28	12,85	5,23	213/210
		10 час., 140°				45,6	43,6	—	21,0			13,0							
C ₂ H ₅		3 дня, ком.					32,5		23,5	98—101/3	1,4495	44,6*	75,30	13,05	4,76	75,00	12,94	4,91	226/224
		10 час., 140°				45,0	44,7	—	27,0			15,8							

* Смесь β- и γ-изомеров.

бавлено 12,6 г (0,05 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное разогревание смеси (120—125°). После 3-дневного стояния перегонкой получено 8,4 г (0,04 моля, 40%) смеси продуктов моногидроборирования с т. кип. 88—91°/3 мм, n_D^{20} 1,4485. Найдено %: С 74,14; Н 12,75; В 5,04. $C_{13}H_{27}BO$. Вычислено %: С 74,28; Н 12,85; В 5,23. $M_{крпоскоп.}$ 213, выч. M 210. ИК спектр, 1620 cm^{-1} (В—С=С).

Обратно выделено 3,8 г (45%) непрореагировавшего эфира. Определением активного водорода обнаружено 0,0175 моля (35%) тетра-*n*-бутилдиборана.

3,1 г (0,01476 моля) продуктов моногидроборирования подвергнуто метанолизу нагреванием при 95—100° в течение 20 час. [10] с 0,9 мл метанола. Получено 1,1 г (0,0128 моля, 86,5%) метилкритилового эфира с т. кип. 73—75°/650 мм.

4,2 г (0,02 моля) той же смеси нагревалось при 140° 15 час. Получено 0,224 г (0,01 моля, 50%) метилаллена, 1,4 г (0,009 моля, 45%) метоксиди-*n*-бутилборана с т. кип. 65—68°/12 мм, n_D^{20} 1,4154 и 1,5 г (0,007 моля, 37%) γ -изомера моногидроборированного продукта.

Аналогично проведено и взаимодействие этилбутиин-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном с той лишь разницей, что полученный γ -изомер был в свою очередь подвергнут алкоголизу, приведшему к этилкритиловому эфиру с выходом 80%. Данные приведены в таблице. Там же приведены результаты взаимодействия эфиров Ia, б с тетра-*n*-бутилдибораном при нагревании.

*Реакция этилбутиин-2-илового эфира с 30% раствором ди-*n*-бутилборана в три-*n*-бутилборане.* ИК 6,3 г (0,064 моля) этилбутиин-2-илового эфира, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30° в течение 2,5 час. прибавлено 8 г (0,064 моля) ди-*n*-бутилборана в 18,9 г три-*n*-бутилборана.

После 3-дневного стояния при комнатной температуре в реакционной смеси обнаружено 0,01348 моля (21%) ди-*n*-бутилборана. Перегонкой получены 5,6 г (0,025 моля, 38,9%) смеси β - и γ -изомеров продуктов моногидроборирования и трудноразделимая ширококипящая фракция в количестве 4,9 г, перегнавшаяся при 66—84°/1,5 мм. Нагреванием смеси β - и γ -изомеров при 140° в течение 15 час. получено 304 мл (0,0136 моля, 54,2%) метилаллена, 2,1 г (0,0125 моля 50%) этоксиди-*n*-бутилборана с т. кип. 70—75°/12 мм, n_D^{20} 1,4155 [11] и 2,3 г (0,01 моля, 40%) γ -изомера продуктов гидроборирования с т. кип. 98—100°/3 мм, n_D^{20} 1,4480, метанолизом которого выделено 0,7 г (87%) этилкритилового эфира.

Обратно получено 19 г три-*n*-бутилборана и 1,5 г (23,8%) исходного эфира.

*Реакция этилбутиин-2-илового эфира с 27% раствором ди-*n*-бутилборана в три-*n*-бутилборане (в тетрагидрофуране).* Опыт проводился аналогично предыдущему. После 3-дневного стояния смеси 7,9 г (0,0809 моля) этилбутиин-2-илового эфира и 37,8 г 27% раствора ди-*n*-бутилборана (0,081, моля) в три-*n*-бутилборане, разбавленного 32 мл ТГФ при

комнатной температуре, в ней обнаружено 0,0045 моля (5,5%) ди-*n*-бутилборана.

Из оставшихся после удаления ТГФ 42,7 г смеси 13,8 г подвергнуто метанолизу. Получено 1,3 г (в пересчете на все количество 50%) этилкротилового эфира. Перегонкой оставшихся 28,9 г смеси получено 7,1 г (в пересчете на 42,7 г 62%) смеси β- и γ-изомеров. Нагреванием 5 г этой смеси при 140° выделено 174 мл (34,6%) метилаллена, 1,4 г (37%) этокси(ди-*n*-бутил)борана и 2,6 г (52%) γ-изомера продуктов гидроборирования, давшего при гидролизе 1 г (86,2%) этилкротилового эфира.

*Реакция смеси этилбутен-2-илового и этилбутин-2-илового эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном.* К смеси 3,5 г (0,035 моля) этилбутен-2-илового и 3,5 г (0,035 моля) этилбутин-2-илового эфиров небольшими порциями прибавлено 4,4 г (0,035 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. После 45-часового стояния при комнатной температуре получено 180 мл (0,008 моля, 23%) бутена-1. Перегонкой выделено 1,7 г (0,01 моля, 28,5%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 70—75°/12 мм. n_D^{20} 1,4150.

За время перегонки в охлаждаемом до —70° змеевиковом приемнике собралось 5 г (71,4%) исходных эфиров в соотношении 1:1 (ГЖХ).

Оставшаяся в перегонной колбе жидкость в количестве 4,5 г подвергнута метанолизу. Получено 2,2 г (0,014 моля, 40,3%) метокси(ди-*n*-бутил)борана, 2,3 г смеси метанола с этилкротиловым эфиром, содержащей, по ГЖХ, 0,874 г (0,00874 моля, 24,9%) эфира и 0,00676 моля водорода. Судя по количеству последнего, за счет продуктов моногидроборирования образовалось 0,0073 моля метокси(ди-*n*-бутил)борана.

*Реакция смеси этилбутен-2-илового и этилбутин-2-илового эфиров с ди-*n*-бутилбораном в ТГФ.* К смеси 5 г (0,05 моля) этилбутен-2-илового и 4,9 г (0,05 моля) этилбутин-2-илового эфиров в течение 2,5 час., поддерживая температуру 25—30°, прибавлено 22,4 г 28% раствора ди-*n*-бутилборана (0,05 моля) в три-*n*-бутилборане, разбавленного 20 мл ТГФ. После 45-часового стояния при комнатной температуре получено 237 мл (0,0106 моля, 21,2%) бутена-1, 1,9 г (0,0112 моля, 22,3%) этокси(ди-*n*-бутил)борана и 5 г (50,5%) смеси исходных эфиров, состоящей из 3,7 г (74%) бутен-2-илового и 1,3 г (26%) бутин-2-илового эфиров (ГЖХ).

Метанолизом 8,5 г (0,038 моля) продуктов моногидроборирования с последующей перегонкой продуктов разложения получено 5,2 г (0,0333 моля) метокси(ди-*n*-бутил)борана, 0,002 моля из которых (судя по выделившемуся водороду) образуется за счет ди-*n*-бутилборана. В змеевиковом приемнике собрано 5,9 г смеси метанола с этилкротиловым эфиром. Количество последнего, по данным ГЖХ, составляет 3,2 г (0,032 моля, 84%).

В целом, считая на исходные соединения, получено 0,0106 моля (21,2%) бутена-1, 1,9 г (22,3%) этокси-ди-*n*-бутилборана и 0,0333 моля продуктов моногидроборирования.

ԱԿԻԼԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻ-Ն-
ՐՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱ-Ն-ՐՈՒՏԻԼԳԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Ռ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Յուլյց է տրված, որ ալկիլբուտին-2-իլ եթերները (Ia, 6) 150°-ում տրի-
ն-բուտիլբորանի էկվիմոլային քանակի հետ փոխազդելիս առաջացնում են
բուտեն-1, էկվիմոլային քանակությամբ մեթիլալեն, համապատասխան դի-
ն-բուտիլալկոքսիբորան և մոնոհիդրոբորացման արդյունք հանդիսացող զ-
իզոմերի (II) որոշ քանակներ:

Տետրա-ն-բուտիլգիբորանի դեպքում ստացվում է եթերի մոնոհիդրոբոր-
ացված արդասիք, որն անշատում է ալեն միայն 140° տաքացնելիս:

THE INTERACTION OF ALKYL BUTYNE-2-YL ETHERS WITH
TRI-*n*-BUTYLBORONE OR TETRA-*n*-BUTYLDIBORONE

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that alkylbutyne-2-yl ethers with equimolar
amounts of tri-*n*-butylborone at 150°C yield butene-1, an equimolar
quantity of methylallene, the corresponding di-*n*-butylalkoxyborone and
a small amount the monohydroboration products- γ -isomer.

When tetra-*n*-butyldiborone is used the monohydroboration product
when heated to 140°C produces only allen.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. Կ.* 26, 855 (1973); Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. Ժ.* 28, 116 (1975).
2. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. Ժ.* 28, 120 (1975).
3. Ю. Н. Бубнов, В. С. Богданов, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2416.
4. H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3834 (1961); G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2066 (1963).
5. G. Zweifel, A. Horng, J. T. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1427 (1970).
6. G. Zweifel, A. Horng, J. E. Plomondon, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 316 (1974).
7. H. C. Brown, A. W. Moerikofer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2063 (1963).
8. С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 622
9. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, *ДАН СССР*, 136, 828 (1961).
10. Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Г. В. Исагуляны, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2023.
11. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1964, 740.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ
 УКСУСНЫХ КИСЛОТ

XXXII. АМИНОЭФИРЫ 1-(α -НАФТИЛ)ЦИКЛОАЛКАН-1-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
 И 1-(α -НАФТИЛ) ЦИКЛОАЛКАН-1-МЕТИЛГУАНИДИНЫ

А. Л. МИДЖОЯН, В. Е. БАДАЛЯН и А. Г. САМОДУРОВА

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

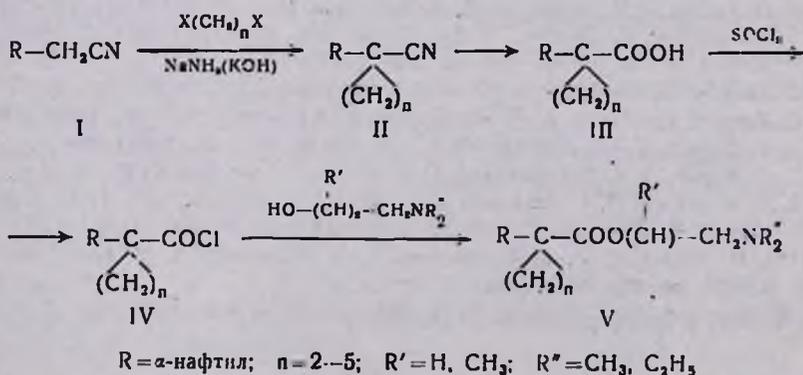
Поступило 20 IV 1973

Синтезированы аналоги пентафена с α -нафтильным радикалом вместо фенильного. Их противосудорожная активность зависит от величины циклоалканового кольца. Табл. 3, ссылок 4.

Исследования в ряду замещенных уксусных кислот выявили целый ряд активных препаратов, нашедших широкое клиническое применение. Одним из них был пентафен [1], в котором α -углеродный атом карбоновой кислоты является частью полиметиленового кольца.

Настоящая работа посвящена синтезу аналогов пентафена с α -нафтильным радикалом вместо фенильного. Такая замена зачастую приводит к резкому усилению биологической активности [2]. Одновременно проводились исследования по изучению влияния величины циклоалканового кольца на противосудорожную активность синтезированных соединений.

Синтез осуществлен по схеме

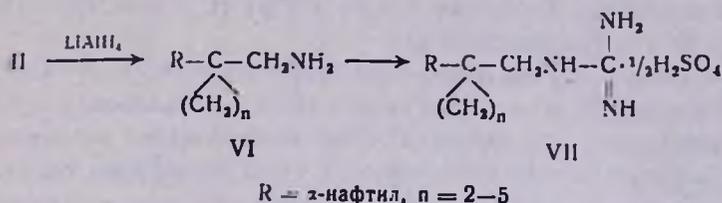


α -Нафтилацетонитрил I получен из *o*-хлорметилнафталина и цианистого калия [3]. Нитрил II ($n=2$) получен по [4]. Для получения

же нитрилов III ($n=3,4,5$) разработана более простая методика с применением в качестве конденсирующего агента едкого натра.

Омыление нитрила II ($n=2$) проведено по [4]. В тех же условиях II ($n=3$) омылялся с трудом. Остальные нитрилы удалось омылить метанольным раствором едкого кали в автоклаве при $210-220^\circ$.

Монозамещенные метилгуанидины VI получены по схеме



Исследована противосудорожная активность гидрохлоридов VII. Наиболее активными оказались циклобутановые производные, снимающие полностью судороги, вызываемые электрошоком. Циклопропановые производные лишь ослабляют судороги, а циклогексановые не оказывают действия. Производные гуанидина VII токсичны, несколько угнетают дыхание.

Экспериментальная часть

Нитрил 1-(α -нафтил)циклопропан-1-карбоновой кислоты (II, $n=2$). К суспензии 19,5 г (0,5 моля) измельченного технического амида натрия в 500 мл сухого толуола прикапывают 42 г (0,25 моля) α -нафтил-ацетонитрила [3] и нагревают на водяной бане 5—6 час. Смесь охлаждают до -10° , прикапывают 24,8 г (0,25 моля) дихлорэтана, оставляют на ночь, прикапывают 200 мл воды, подкисляют соляной кислотой, отделяют органический слой, промывают его водой, сушат над сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 29,8 г (62,0%), т. пл. $84-85^\circ$ (из авиабензина) [4].

Нитрил 1-(α -нафтил)циклобутан-1-карбоновой кислоты (II, $n=3$). К смеси 140 г порошкообразного едкого натра и 167 г (1 моля) α -нафтилацетонитрила при перемешивании прикапывают 202 г (1 моль) 1,3-дибромпропана и нагревают на водяной бане 10 час. Добавляют 200 мл воды и 300 мл толуола, после растворения осадка отделяют органический слой, сушат над сульфатом натрия и приливают к 70 г порошкообразного едкого натра. Полученную суспензию кипятят 8—10 час., по охлаждении приливают 200 мл воды, органический слой отделяют, промывают водой, сушат над сульфатом натрия и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 108,7 г (52,5%) II, т. кип. $170-175^\circ/2 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5998, d_4^{20} 1,0976. Найдено %: С 87,06; Н 6,17; N 6,49. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$. Вычислено %: С 86,96; Н 6,28; N 6,76.

Нитрил 1-(α -нафтил) циклогексан-1-карбоновой кислоты (II, $n=4$). Получен аналогично предыдущему. Выход 44,2%, т. кип. $206-208^\circ/2 \text{ мм}$. т. пл. $110-111^\circ$ (из авиабензина) [1].

Нитрил 1-(α -нафтил)циклопентан-1-карбоновой кислоты (II, $n=4$). К смеси 167 г (1 моля) α -нафтилацетонитрила и 140 г (3,5 моля) порошкообразного едкого натра прикапывают 216 г (1 моль) 1,4-дибромбутана. Смесь нагревают на водяной бане 10—12 час., добавляют 200 мл воды и 300 мл дихлорэтана, органический слой отделяют, промывают водой, сушат над сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 172,2 г (78%) II, т. кип. 192—195°/4 мм, т. пл. 79—80° (из авиабензина) [1].

1-(α -Нафтил) циклоалкан-1-карбоновые кислоты (II, $n=3,4,5$). Смесь 0,3 моля нитрила II, 60 г едкого кали и 400 мл метилового спирта нагревают в автоклаве при 210—215° 6 час. Содержимое автоклава выливают в 1 л воды и экстрагируют эфиром. Образовавшуюся кислоту осаждают из водного слоя разбавленной соляной кислотой и перекристаллизовывают из разбавленного этилового спирта.

$n=3$, т. пл. 85—86°, выход 74,3%. Найдено %: С 79,66; Н 6,44. Вычислено %: С 79,61; Н 6,25.

$n=4$, т. пл. 164°, выход 77,5%. Найдено %: С 80,414; Н 6,95. Вычислено %: С 79,97; Н 6,71.

$n=5$, т. пл. 153—154°, выход 84,3%. Найдено %: С 80,33; Н 7,15. Вычислено %: С 80,28; Н 7,13.

Хлорангидриды IV получены взаимодействием карбоновых кислот III с хлористым тионилем в сухом бензоле (табл. 1), аминоэфиры V— взаимодействием IV с соответствующими аминоклорами в той же среде (табл. 2).

Таблица 1

Хлорангидриды IV

n	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	С, %		Н, %		Cl, %	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
2	83,4	174—175/3	1,2671	1,6250	73,15	72,90	4,67	4,80	15,48	15,37
3	89,8	186—188/3	1,2395	1,6152	73,87	73,62	5,40	5,36	14,61	14,48
4	81,2	198—200/3	1,2765	1,6263	74,26	74,27	6,01	5,85	13,90	13,70
5*	90,3	210—212/3	—	—	74,69	74,84	6,51	6,28	13,20	13,01

* Т. пл. 95—96°.

1-(α -Нафтил)циклоалкилметиламины (VI, $n=2,5$). К эфирному раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития прикапывают 0,1 моля II в 50 мл сухого эфира, кипятят 4 часа и разлагают 30 мл воды. Осадок отфильтровывают, фильтраты сушат над сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Сернокислые 1-(α -нафтил)циклоалкилметилгуанидины (VII). Смесь 7 г (0,5 моля) сернокислой S-метилизотиомочевины, 0,06 моля VI в 100 мл 50% этилового спирта кипятят 12—20 час. (до прекращения выделения метилмеркаптана), отгоняют спирт досуха, остаток растворяют

II	R'	R''	Выход, %	T. кип., °C/ мм
2	H	CH ₃	87,4	201—202/2
3	H	CH ₃	80,0	207—210/2
4	H	CH ₃	81,3	212—214/2
5	H	CH ₃	75,3	220—222,2
2	H	C ₂ H ₅	86,0	203—204/1
3	H	C ₂ H ₅	74,3	209—210/1
4	H	C ₂ H ₅	75,6	216—217/1
5	H	C ₂ H ₅	78,2	224—225/1
2	CH ₃	CH ₃	78,0	206—208/2
3	CH ₃	CH ₃	77,7	215—216/2
4	CH ₃	CH ₃	80,4	223—224/2
5	CH ₃	CH ₃	79,6	232—234/2
2	CH ₃	C ₂ H ₅	80,8	218—220,2
3	CH ₃	C ₂ H ₅	74,3	214—215/2
4	CH ₃	C ₂ H ₅	76,1	234—235/2
5	CH ₃	C ₂ H ₅	72,7	241—242/2

Таблица 2

Аммонофосфаты V

d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	С, %		Н, %		N, %		Т. пл. солев, °С		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	гидро-хлорид	подметилат	подметилат
1,0853	1,5650	76,81	76,75	7,54	7,79	4,60	4,71	153—154	158—159	114—115
1,0877	1,5598	77,03	77,14	8,15	8,08	4,43	4,50	—	127—128	—
1,0777	1,5620	77,26	77,49	8,11	8,37	4,52	4,30	123—124	120—121	—
1,0799	1,5618	78,04	77,81	8,55	8,62	3,94	4,13	169—170	195—196	—
1,0741	1,5552	77,55	77,49	8,40	8,37	4,51	4,30	120—121	—	172—173
1,0711	1,5508	77,90	77,81	8,78	8,62	3,93	4,13	—	—	—
1,0499	1,5521	78,09	78,14	8,66	8,84	4,02	3,96	166—167	145—146	—
1,0660	1,5548	78,23	78,40	9,14	9,06	3,71	3,82	154—155	—	—
1,0649	1,5502	77,69	77,49	8,46	8,37	4,28	4,30	—	69—70	—
1,0440	1,5452	78,04	77,81	8,52	8,62	4,23	4,13	—	—	—
1,0701	1,5496	78,60	78,15	8,67	8,84	4,04	3,96	155—156	153—154	—
1,0610	1,5512	78,33	78,40	9,11	9,06	3,72	3,81	153—154	179—180	—
1,0486	1,5439	78,17	78,15	8,80	8,84	3,66	3,96	—	105—106	114—115
1,0342	1,5389	78,25	78,40	9,12	9,06	4,00	3,82	—	—	—
1,0386	1,5418	78,60	78,66	9,11	9,26	3,42	3,68	133—134	—	—
1,0651	1,5412	79,10	78,94	9,47	9,43	3,66	3,54	163—164	121—122	—

Таблица 3

Амины VI и гуанидины VII

Соединение	n	Выход, %	Т. кип. VI, °C/мм		d_4^{20}	n_D^{20}	C, %		H, %		N, %		S, %		R_f^{**}	Т. пл. гидрохлоридов, °C
			Т. пл. VII, °C				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
VI	2	85,8	151—152/2		1,0833	1,6221	85,05	85,23	7,91	7,67	7,08	7,10	—	—	—	244—245
	3	76,0	160—162/2		1,0835	1,6122	85,04	85,26	8,33	8,11	6,69	6,63	—	—	—	107—108
	4	80,2	169—170/2		1,0989	1,6210	85,30	85,28	8,49	8,50	6,13	6,22	—	—	—	236—237
	5*	78,7	176—178/2		—	—	85,19	85,31	9,00	8,84	5,57	5,85	—	—	—	246—247
VII	3	79,7	89—90		—	—	65,20	62,48	6,38	6,29	14,39	14,57	5,61	5,56	0,72	—
	3	83,3	54—55		—	—	63,80	63,57	6,42	6,66	13,60	13,89	5,09	5,30	0,74	—
	4	80,3	72—73		—	—	64,71	64,52	7,18	7,01	13,52	13,28	5,10	5,07	0,77	—
	5	88,1	178—179		—	—	65,18	65,42	7,60	7,33	12,70	12,71	4,53	4,85	0,80	—

* Очень вязкая жидкость.

** Бутиловый спирт—уксусная кислота—вода, 4:1:2 (проявитель—йод).

в 50 мл этилового спирта, фильтруют, VII осаждают добавлением сухого эфира и перекристаллизовывают из смеси спирт—эфир (табл. 3). Плавятся с разложением.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՆ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. 1-(α -նավթիլ) ծիկլոալկան-1-կարբոնաթթուների և 1-(α -
նավթիլ) ծիկլոալկան-1-մեթիլգուանիդների

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Ա. Գ. ՍԱՄՈՂՈՒՐՈՎԱ

Նկարագրված են 1-(α -նավթիլ)ցիկլոալկան-1-կարբոնաթթուների և 1-(α -
նավթիլ)ցիկլոալկան-1-մեթիլգուանիդների ստացումները. նրանց հիման վրա սինթեզված
են ամինաէսթերներ և տեղակալված մեթիլգուանիդիներ:

Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների հակացնցումային հատ-
կությունները և ազդեցությունն արյան ճնշման վրա:

STUDIES IN THE FIELD OF SUBSTITUTED ACETIC ACIDS

XXXII. AMINOESTERS OF 1-(α -NAPHTHYL)-CYCLOALKYL-1-CARBOXYLIC ACIDS
AND 1-(α -NAPHTHYL)-CYCLOALKYL-1-METHYLGUANIDINES

A. L. MNJOYAN, V. Ye. BADALIAN and A. G. SAMODUROVA

The synthesis of 1-(α -naphthyl)-cycloalkyl-1-carboxylic acids and
1-(α -naphthyl)-cycloalkylmethylamines have been described and their
aminoesters and substituted methylguanidines have been obtained.

The anticonvulsive properties of these compounds and their action
on blood pressure have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Tilford, M. G. Van Campen, R. S. Shelton, J. Am. Chem. Soc., 69, 2902 (1947).
2. E. Szarwasi, L. Neuvy, L. Fontaine, M. Delepine, C. r., 260, 921 (1965).
3. A. Cambron, Can. J. Research., 17B, 10 (1939); [C. A., 33, 5387 (1939)].
4. J. Cloke, T. Leary, J. Am. Chem. Soc., 67, 1249 (1949).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.126

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОФИЛЬ РАЗРЕЖЕННОГО ПЛАМЕНИ
 ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ СТРУИ

В. В. АЗАТЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, А. А. ОБВИВАЛЬНЕВА и А. И. ПОРОЙКОВА

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 16 VII 1975

В ряде случаев изучение саморазогрева в условиях цепного процесса позволяет сделать важные выводы относительно его механизма. В настоящей работе приводятся результаты по изучению температурного профиля горения водородно-кислородной смеси при низких давлениях. Литературные данные по исследованию измерения температуры по ходу этого процесса в разреженном пламени весьма ограничены. Объясняется это в значительной мере тем, что измерение температуры в быстром разветвленном процессе в статических условиях осложняется инерционностью датчиков температуры (термопары, термометры сопротивления) и их рекомбинационным разогревом, т. е. разогревом, обусловленным рекомбинацией на них атомов и радикалов. Для уменьшения этих осложнений приходится использовать очень тонкие термопары со специально обработанной поверхностью [1,2]. Но это не снимает ограничений, связанных с инерционностью датчиков: при больших давлениях исходной смеси время реакции может стать меньше, чем время температурной релаксации датчика. В этой связи имеет ряд преимуществ изучение разогрева стационарного пламени в условиях струи, в котором отпадают вопросы, связанные с инерционностью датчика. Помстив термопару в кварцевый капилляр с соответствующим покрытием, можно сильно уменьшить рекомбинационный разогрев.

Приведенные в работе [3] данные по измерению температуры разреженного пламени водорода в условиях струи не позволяют судить о зависимости разогрева от условий протекания процесса, т. к. не приводятся величины первого предела воспламенения и скорости струи, не говоря уже о константе скорости гетерогенного обрыва цепей. В настоящей работе измерения проводились в диффузионной области гибели активных центров реакции $H_2 + O_2$. Для этого поверхность кварцевого сосуда ($l = 12$ см, $d = 3.8$ см) покрывалась окисью магния, что обеспечивало довольно стабильный предел воспламенения ($P_1 = 6-8$ тор в интервале температур

580—610°C). Измерения саморазогревов проводились с помощью термодпар X-A ($d=0,1$ мм), помещенных в кварцевые капилляры ($d=1$ мм), покрытые борной кислотой и установленные на расстояниях $r=0$ и $r=1,44$ см от оси цилиндрического сосуда. Отдельной термодпарой вне сосуда измерялась температура стенки сосуда. Спай термодпар можно было передвигать по оси реактора. Газы подавались из баллонов через систему вентилей и ротаметров. Скорость струи (U) варьировалась от 105 до 136,5 см³/сек NTP. В электропечи создавалось равномерное распределение температуры по оси и по радиусу. Измерения проводились при давлениях 13—20 тор. Ниже 13 тор пламя пульсировало, а начиная с 10 тор гасло. Пламя характеризовалось довольно резкими температурными градиентами по оси реактора и по радиусу (рис. 1 и 2). Из рис. 2 видно, что распределение температуры по радиусу близко к параболическому.

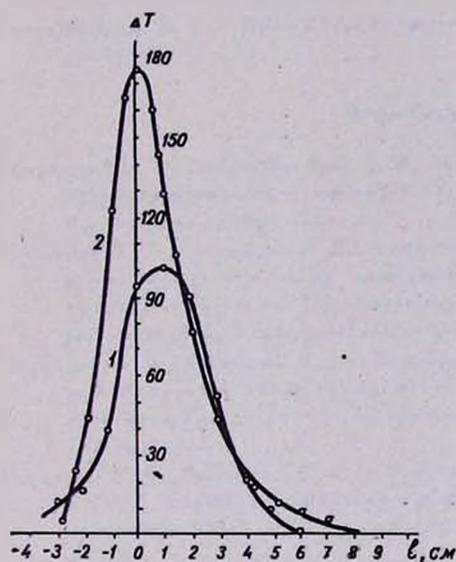


Рис. 1. Изменение температуры пламени вдоль оси реакционного сосуда ($r=0$) по отношению к температуре стенки. К началу реакции $T_0=580^\circ\text{C}$. $U=105$ см³/сек (при нормальных условиях). Давление смеси: 1 — 13, 2 — 19 тор.

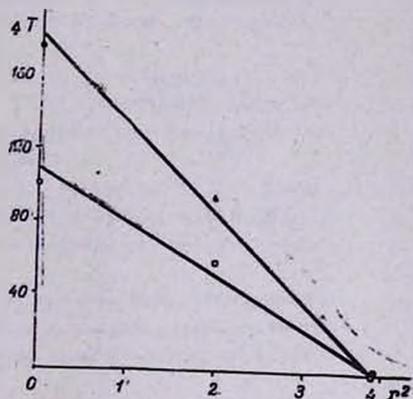


Рис. 2. Радиальное распределение температуры в условиях рис. 1.

Было отмечено увеличение саморазогревов с увеличением скорости подачи газов. Так, при 580°C $P=20$ тор, при $U_{2\text{H}_2+\text{O}_2}=105$ см³/сек в центре сосуда по отношению к стенке $\Delta T=190^\circ\text{C}$, а при $U_{2\text{H}_2+\text{O}_2}=136,5$ см³/сек, $\Delta T=225^\circ\text{C}$.

Наблюдался рост разогрева с увеличением содержания H_2 в струе.

Таким образом, приведенные данные иллюстрируют необходимость учета саморазогрева в разветвленно-цепных процессах в условиях, когда давление смеси заметно превышает первый предел самовоспламенения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг, Структура пламени, Metallurgizdat, М., 1969.
2. В. В. Азатян, А. А. Шавард, Б. Л. Гусак., ДАН СССР, 224, 821 (1975).
3. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, М., 1939.

Քիմիայի գորգացումը Հայաստանում իններորդ հնգամյակի տարիներին . . . 109

Ըճգիտումը և ֆիզիկական բիմիա

Ճշմարիտյան Ջ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Թթվածնի և էմուլզատորի ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատով գլիցինի օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա* 126

Փոլադյան Ս. Ա., Մանրաշյան Ա. Հ. — *Գրոպանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում արագության բացասական ջերմաստիճանային դործակցի երեւոյթ առաջացնող պատճառների մասին* 131

Հովհաննիսյան Է. Ա., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Գրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման կինետիկա I* 138

Աբրադյան Հ. Վ., Ապրեսյան Ա. Ս. — *Ազատ-ոքսիդալային վիճակների ազդեցությունը մոնոսախարիզների դեհիդրատացման սլոքեսի վրա* 144

Անօրգանական և ամալիսիկ բիմիա

Շապոշնիկովա Գ. Ն. — *Արծաթի ամպերաչափական որոշումը կալիումի ֆերոցիանիդով* 148

Օրգանական բիմիա

Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Կսիպովիչիյա Վ. Խ., Դանդյան Մ. Տ. — *Ալկիլգլիցիդիլացետոքացախաթթուների էթիլէսթերների փոխազդեցությունը լակտամների հետ* 152

Ոսկանյան Մ. Գ., Չոբանյան Ժ. Ա., Նալբանդյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Ջհադեցած միացությունների ռեակցիաները XX XI. Կատալիտիկ դեհալոգենացման ռեակցիայում ֆունկցիոնալ տեղակալված պրոպարիլային հալոգենիդների առանձնահատկությունների մասին* 156

Չոբանյան Ժ. Ա., Ոսկանյան Մ. Գ., Ասլանյան Կ. Ն., Բաղանյան Շ. Հ. — *Ջհադեցած միացությունների ռեակցիաները XXX II. Լուծիչների ազդեցությունը վինիլպրոպարիլային հալոգենիդների կատալիտիկ դեհալոգենացման ընթացքի վրա* 161

Սարգսյան Մ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Ջհադեցած միացությունների ռեակցիաները XXX III. Ենթնային եթերների, քլորիդների և մազնեզիում-օրգանական միացությունների փոխազդեցության մի քանի առանձնահատկությունների մասին* 167

Բաբայան Ա. Թ., Չուխաշյան Է. Հ., Չուխաշյան Էլ. Հ., Գաբրիելյան Գ. Լ. — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուրում CX VIII. Ներմոլեկուլային ցիկլացում* 173

Բաղդասարյան Հ. Բ., Բաղայան Կ. Ս., Իճեհիյան Մ. Հ. — *Մեթիլնդիամինների փոխազդեցությունը տրի-Գ-բուտիլբորանի և տետրա-Գ-բուտիլբորանի հետ* 179

Իսաղասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Իճեհիյան Մ. Հ. — *Ալկիլբուտին-2-իլ եթերների փոխազդեցությունը տրի-Գ-բուտիլբորանի և տետրա-Գ-բուտիլբորանի հետ* 186

Մճջոյան Ա. Լ., Բաղայան Վ. Ե., Սամոզուրովա Ա. Գ. — *Հետազոտություններ տեղակալված քացախաթթուների ընդհանուրում XXX II. 1-(ա-նավթիլ)-ցիկլոալկան-1-կարբոնաթթուների ամինաէսթերներ և 1-(ա-նավթիլ)ցիկլոալկան-1-մեթիլգուանիդիները* 194

Կարճ հաղորդումներ

Ազատյան Վ. Վ., Հարությունյան Գ. Ա., Օբվիվալևսկա Ա. Ա., Պորոյովա Ա. Ի. — *Ջրածնի նոսր բոցի ջերմային պրոֆիլը շիթային պայմաններում* 200

	Стр
Развитие химии в Армении в девятой пятилетке	109
Общая и физическая химия	
<i>Чимаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.</i> — Изучение влияния кислорода и эмульгатора на кинетику и механизм окисления глицина персульфатом калия в присутствии Ag^+	126
<i>Поладян Е. А., Мантаян А. А.</i> — О причинах, приводящих к явлению отрицательного температурного коэффициента в реакции окисления пропана	131
<i>Оганесян Э. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.</i> — Кинетика термического окисления пропионового альдегида. I	133
<i>Абагян Г. В., Апресян А. С.</i> — Влияние свободно-радикальных состояний на процесс дегидратации моносахаридов	141
Неорганическая и аналитическая химия	
<i>Шапошникова Г. Н.</i> — Амперометрическое определение серебра ферроцианидом калия	148
Органическая химия	
<i>Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Ксиптиридис В. Х., Дангян М. Т.</i> — Взаимодействие алкилглицидилацетоуксусных эфиров с α -лактамами	152
<i>Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Налбандян А. А., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXXI. Об особенностях поведения функционально-замещенных пропаргильных галогенидов в реакции каталитической дегалоконденсации	156
<i>Чобанян Ж. А., Восканян М. Г., Асланян К. Н., Бабаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXXII. Влияние растворителей на реакцию каталитической дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов	161
<i>Сиргсян М. С., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXXIII. Некоторые аспекты взаимодействия ениновых эфиров и хлоридов с магниорганическими соединениями	167
<i>Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л.</i> — Исследования в области аминно и аммониевых соединений. CXVIII. Внутримолекулярная циклизация	173
<i>Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие метиленадиаминов с три- <i>n</i> -бутилбораном и тетра- <i>n</i> -бутилдибораном	179
<i>Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.</i> — Реакция алкилбути-2-иловых эфиров с три- <i>n</i> -бутилбораном или тетра- <i>n</i> -бутилдибораном	186
<i>Миджоян А. Л., Бадалян В. Е., Самойурова А. Г.</i> — Исследования в области замещенных уксусных кислот. XXXII. Аминоэфиры 1-(α -нафтил)-циклоалкан-1-карбоновых кислот и 1-(α -нафтил)циклоалкан-1-метилгуанидины	191
Краткие сообщения	
<i>Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Обивальнева А. А., Поройкова А. И.</i> — Температурный профиль разреженного пламени водорода в условиях струи	200

CONTENTS

Chemical Development in 9th fiveyears plan	109
--	-----

General and Physical Chemistry

<i>Chshmartian J. H., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Oxygene and Emulsifier on the Kinetics of Glycine Oxidation by Persulfate Ion in the Presence of Ag^+	126
<i>Poladian Ye. A., Mantashian A. H.</i> — The Causes of the Phenomenon of Negative Temperature Coefficient in the Reaction of Propane Oxidation	131
<i>Hovhannessian E. A., Sachian G. A., Nalbandian A. B.</i> — The Kinetics of Propionaldehyde Oxidation. I.	138
<i>Abaghian H. V., Apresian A. S.</i> — The Influence of Free-Radicals on the Process of Dehydration of Monosakarides	144

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Shaposhnikova G. N.</i> — Amperometric Determination of Silver by Potassium Ferrocyanide	148
---	-----

Organic Chemistry

<i>Mesrobian E. G., Hambartsoumian G. B., Ksyptiridis V. Kh., Danghian M. T.</i> — The Interaction of Lactame with Ethyl Esters of Alkylglycidilacetoacetic Acids	152
<i>Voskarian M. G., Chobanian Zh. A., Nalbandian A. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXI. The Specificity of Functionally Substituted Propargylhaloides for Catalytic Dehalocondensation Reaction	156
<i>Chobanian Zh. A., Voskarian M. G., Aslanian K. N., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXII. The Influence of the Solvent on the Catalytic Vinylpropargylhalide Dehalodimerization Reaction	161
<i>Sargisian M. S., Badanian Sh. H.</i> — The Reaction of Unsaturated Comdounds. XXXIII. Some Aspects of the Interaction of Enyne Ethers and Chlorides with Magnesiumorganic Compounds	167
<i>Babayan A. T., Chykhajian E. H., Chykhajian El. H., Gabriellian G. L.</i> — Studies in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXVIII. Intramolecular Cyclization	173
<i>Baghdassarian H. B., Badalian K. S., Injikian M. H.</i> — The Interaction of Methylendiamines with Tri- <i>n</i> -butylboron and Tetra- <i>n</i> -butyldiboron	179
<i>Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.</i> — The Interaction of alkylbutyne-2-yl Ethers with Tri- <i>n</i> -butylborone or Tetra- <i>n</i> -butyldiborone	186
<i>Mnjoyan A. L., Badalian V. Ye., Samodurova A. G.</i> — Studies in the Field of Substituted Acetic Acids. XXXII. Aminoesters of 1-(α -naphthyl)-Cycloalkyl-1-carboxylic Acids and 1-(α -naphthyl)-Cycloalkyl-1-methylguanidines	194

Short Communications

<i>Azatian V. V., Aroutyunian G. A., Obutvalnteva A. A., Poroykova A. I.</i> — Temperature Profile of Combustion of Hydrogen in an Evacuated Vessel under Flow Conditions	200
---	-----