

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Վ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Կ

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Վ. Հ. ՄՆճազակեանյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանգիկյան (պատմ. քննադատ), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194+542.92

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ЕНОЛЬНЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ β-ТРИКЕТОНОВ

А. В. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

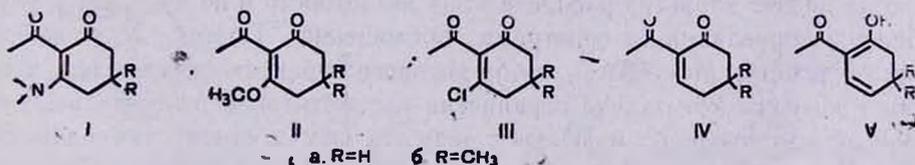
Поступило 17 II 1976

Произведен расчет изомерных структур (VI) и (VII) в π-электронном приближении методом Хюккеля. Обнаружена симбатность между экспериментальными и расчетными данными, в частности объяснена относительная устойчивость изомеров в ряду X=N,O,Cl,H, откуда следует, что основные особенности реакционной способности молекул (I—V) определяются свойствами их π-электронных систем.

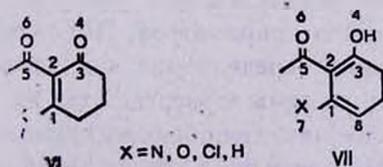
Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 15.

В последнее время наблюдается все возрастающее применение квантовомеханических расчетов к органическим молекулам. Особенно широкую известность приобрел метод молекулярных орбит в его простейшем приближении для π-электронных систем (метод Хюккеля).

Недавно в ИОХ АН СССР были синтезированы и изучены физико-химические и химические свойства соединений I—V, которые могли бы иметь изомерные структуры VI или VII.

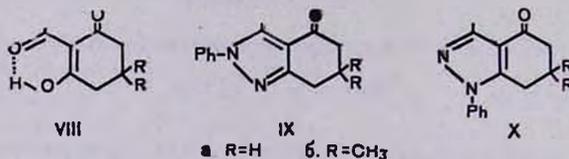


При их исследовании выяснилось, что в ряду X=N,O,Cl,H лишь в одном случае (при X=H) преимущественно образуется VII.



Оказалось также, что реакционная способность рассматриваемых молекул находится в сильной зависимости от природы заместителя при

С-І. Так, например, енаминодикетоны Ia, б не подвергаются каталитическому и боргидридному восстановлению. Кроме того, они устойчивы к действию реагентов на карбонильную группу, диазومتана, цианид-иона и т. д. [1]. Метилловые эфиры IIa, б и хлориды IIIa, б в отличие от енаминодикетонов вступают в реакцию нуклеофильного замещения по тригональному центру С-І [2, 3], однако в условиях боргидридного восстановления только дикетохлориды III восстанавливают карбонильные функции [4], в то время как эфиры II претерпевают гидролитическое расщепление до β-трикетонов VIII. С реагентами на карбонильную группу они образуют структурно-изомерные продукты [3,5]. Так, например, с фенилгидразином метилловый эфир II и дикетохлорид III дают соответственно индазолон IX и X.



Представлялось интересным выяснить, с чем связаны эти особенности изученных молекул, определяются ли они особенностями их π-электронного строения?

С этой целью мы произвели расчет изомерных структур VI и VII при X=N, O, Cl, H в π-электронном приближении методом Хюккеля с параметрами Стрейтвизера [7] без учета индуктивной поправки. Получены энергетические уровни (табл. 1) и молекулярные диаграммы (рис.) для рассмотренных систем.

Электронное строение различных винилкетонов с гетероатомами в β-положении явилось предметом ряда исследований [8—12]. Сравнением расчетных данных для соединений с гетероатомами установлено, что переход от простого метода МО ЛКАО к методу ССП качественно не меняет характер распределения π-плотности и не приводит к улучшению корреляции со спектрами поглощения. Поэтому был выбран простой метод МО ЛКАО, выбор которого оправдан также и тем, что в настоящей работе задача ограничена рассмотрением относительных изменений электронных индексов в ряду сходных по структуре соединений.

Изомерные структуры VI и VII различаются δ-скелетом, поэтому при расчете в π-электронном приближении нельзя определить их относительную стабильность. Нельзя определить даже относительную стабильность π-электронных систем в этих структурах, поскольку результат сильно зависит от выбора параметров. Имеет смысл только сравнение энергий делокализации, определяемой как разность между величиной энергии π-электронов системы и энергией тех же электронов на изолированных атомных орбиталях, для обеих изомерных форм в ряду родственных молекул. Это сравнение показывает (табл. 2), что энергия делокализации падает в ряду X=N, O, Cl, H, причем для изомерной формы VI она падает быстрее, чем для VII, так что разность ЕД (VI)—ЕД (VII)

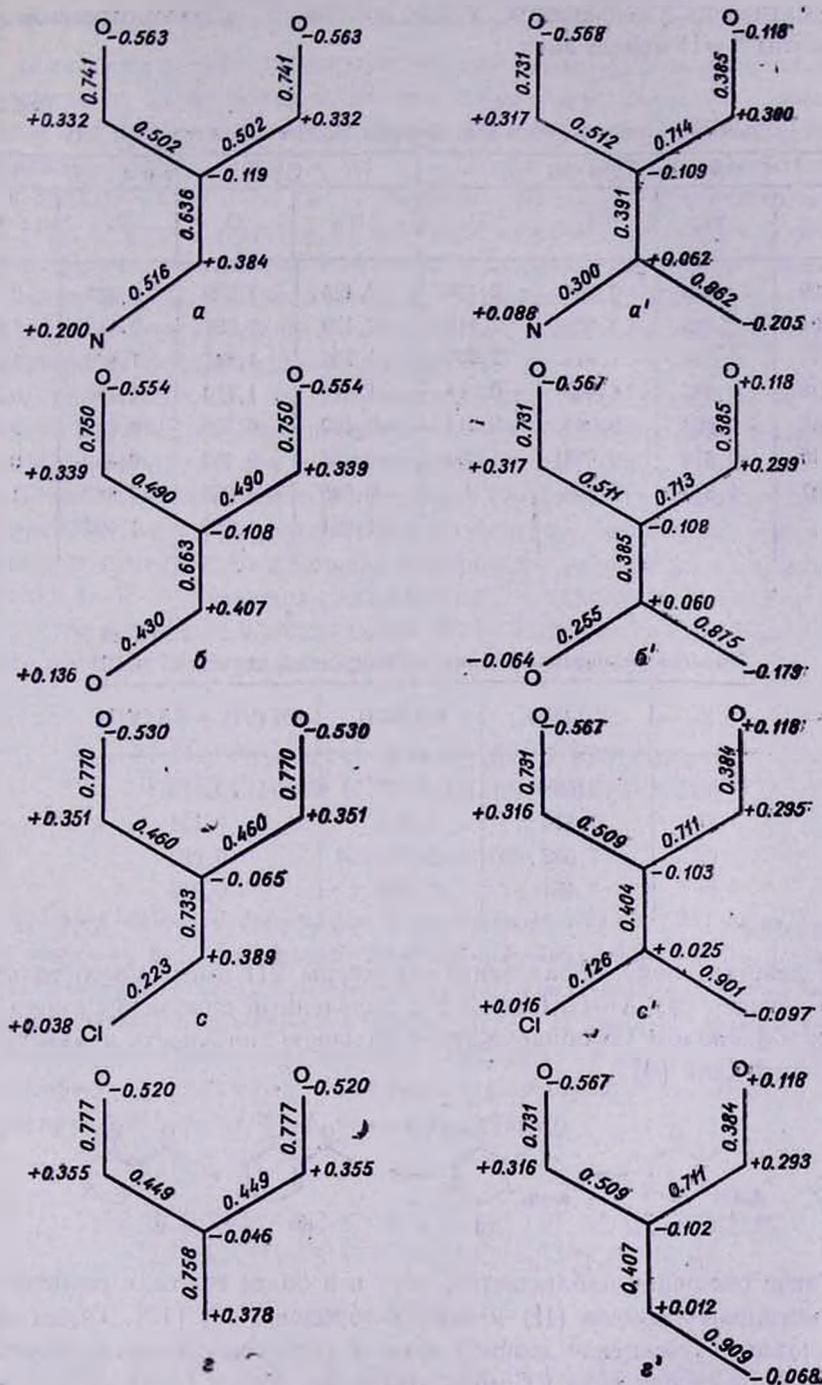


Рис. Молекулярные диаграммы для π -электронных систем структур VIa, б, в, г и VIIa, б, в, г при X=N, O, Cl, H, соответственно.

систематически уменьшается, а для последней в рассмотренном ряду молекулы $X=H$ меняет знак.

Таблица 1

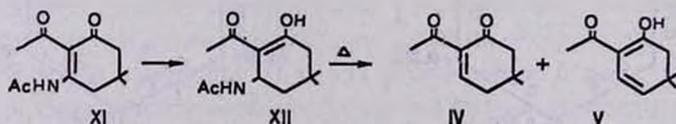
Энергии уровней МО π -электронных систем структур VI и VII							
Структура VI				Структура VII			
N	O	Cl	H	N	O	Cl	H
2,209	2,403	2,195	2,114	2,425	2,509	2,407	2,394
1,784	2,000	2,000	1,618	2,120	2,301	2,143	1,936
1,618	1,618	1,618	1,000	1,756	1,847	1,876	1,355
0,838	0,887	0,963	-0,254	1,078	1,179	1,296	0,555
-0,445	-0,408	-0,293	-0,618	0,482	0,505	0,543	-0,451
-0,618	-0,618	-0,618	-1,860	-0,453	-0,453	-0,452	-0,871
-1,887	-1,883	-1,866		-0,948	-0,935	-0,887	-1,919
				-1,961	-1,955	-1,927	

Таблица 2

Энергии делокализации для π -электронных систем VI и VII

X	ЕД (VI)	ЕД (VII)	ЕД (VI) — ЕД (VII)
N	7,898	7,722	0,176
O	7,816	7,682	0,134
Cl	7,552	7,530	0,022
H	7,464	7,480	-0,016

И действительно, образование структуры VII имеет место только в одном случае—при $X=H$. Ендрион IV, полученный пиролизом амида XII, наряду с диенолом Vб обнаруживает большую склонность к изомеризации в последний [6].



Такое смешение наблюдается, хотя и в более жестких условиях, в ряду метиловых эфиров (II) и дикетохлоридов (III) [13]. Таким образом, алтильное смещение двойной связи в циклогексановых кросс-сопряженных β -дикетонах типа VI имеет, очевидно, общий характер и определяется разностью энергий делокализации для изомерных форм VI и VII.

В свете полученных расчетных данных становятся понятными и другие особенности реакционной способности изученных соединений. Сильная делокализация неподеленной пары в енаминодикетонах Ia,б делает

их химически весьма инертными соединениями. На сильное включение p -электронов атома азота в систему сопряжения молекулы указывают также колебательные спектры. Так, в ИК спектре имида XI имеется карбонильная частота при 1730 см^{-1} , которая для соединения XII смещена в область $1640\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$, характерную для монозамещенных амидов [14]. С другой стороны, в случае кислородного заместителя особенно велик заряд в положении 1—самом нуклеофильном центре соединений со структурой VI, что находится в соответствии с тем, что метиловые эфиры IIa,b реагируют по механизму нуклеофильного замещения даже с реагентами на карбонильную группу (рис.).

Следует отметить, что полученные результаты не зависят от выбора системы параметров. Расчет наших молекул в системе параметров Пюльман [15] приводит к тем же качественным выводам.

Таким образом, наблюдается явная симбатность между результатами расчета и экспериментальными свойствами изученных систем. Это позволяет считать, что основные особенности реакционной способности молекул I—V обусловлены свойствами их π -электронных систем.

Автор выражает благодарность Н. П. Гамбарян за помощь в проведении расчетов и обсуждении полученных результатов.

ՑԻԿԼԻԿ β -ՏՐԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԵՆՈԼԱՅԻՆ ԱՌԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Հյուսիսի մեթոդով կատարված է իզոմերային (VI) և (VII) կառուցվածքների հաշվարկ β -էլեկտրոնային մոտավորությամբ: Փորձնական և հաշվարկային տվյալների միջև գտնված է բացահայտ համապատասխանություն, մասնավորապես, բացատրված է $X=N, O, Cl, H$ շարքում իզոմերների հարաբերական կայունությունը, որտեղից հետևում է, որ մոլեկուլների ռեակցիոն ընդունակության հիմնական առանձնահատկությունները որոշվում են նրանց π -էլեկտրոնային սիստեմների հատկություններով:

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME ENOLIC DERIVATIVES OF CYCLIC β -TRIKETONES

A. V. MKHITARIAN

In the present report a calculation of isomeric structures (VI) and (VII) to a π -electronic approximation was performed by the Huckel's method. An evident correlation was discovered between experimental and calculated data. In the series $X=N, O, Cl, H$ the relative stability of isomers has been explained, from which it follows that the principal peculiarities of molecules (I—V) are determined by properties of their π -electronic systems.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, М. Б. Андабурская, А. В. Мхитарян, Т. Н. Седлецкая, В. А. Петухов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 594.
2. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, В. А. Криворучко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2013.
3. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2786.
4. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1800.
5. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, М. Б. Андабурская, А. В. Мхитарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1196.
6. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 407.
7. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, Изд. «Мир», М., 1965.
8. J. Dabrowski, K. Kamelnska-Treba, A. Sadley, J. Molec. Struct., 12, 185 (1972).
9. M. Klessinger, Theoret. chim. Acta, 5, 251 (1966).
10. Я. Ф. Фрейманис, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 157.
11. N. Sadley, A. Sadley, Bull. Pol. Acad. Sci., 13, 624 (1965).
12. А. Е. Швец, Я. Ф. Фрейманис, Я. Я. Блейделис, ЖСХ, 16, 271 (1975).
13. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2625.
14. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1248.
15. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, Изд. «Мир», М., 1965.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.65.546.621:661.183.6

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРАХ
И ЕРЕВАНИТАХ АЛЮМИНОНЫМ МЕТОДОМ

М. С. МОВСЕСЯН и Ш. К. МАНУКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1975

Установлено, что для определения микроколичеств алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах алюминоным методом необходимо применение буферного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ при pH среды 5,5 и времени развития окраски растворов 3 часа. Растворы сравниваются с дистиллированной водой.

С помощью математической обработки экспериментальных данных значений оптических плотностей растворов доказана надежность методики анализа, составлено уравнение прямой калибровочного графика и определены микроколичества алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах. При этом отклонение не превышало 1,9%.

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

При комплексной переработке нефелиновых сиенитов по способу Манвеляна [1] важное место занимает получение особо чистых веществ, в том числе и ереванитов разных марок высокой чистоты (примеси порядка 10^{-3} %) для варки различных стекол. На Разданском горно-химическом комбинате предусматривается производство ереванитов марок 25;10;3 для варки качественных сортов стекол.

Важное значение имеет аналитический контроль чистоты полученных продуктов на содержание примесей нежелательных элементов (Fe, Al, Ca, Mg и т. п.). В настоящее время широко распространены высокочувствительные фотометрические (спектрофотометрические) методы анализа, позволяющие определить микроколичества (до 10^{-7} %) различных веществ [3—10].

Цель настоящей работы—определение алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах с применением алюминона в зависимости от pH среды, времени развития окраски, типа используемых буферных растворов и т. п.

В работе [3] указывается на образование интенсивно окрашенного в красный цвет комплекса алюминия с алюминоном в нейтральной или слабощелочной среде (буфер, ацетат—уксусная кислота). В щелочной сре-

де чувствительность реакции комплексообразования уменьшается, лаки становятся менее устойчивыми. Поэтому нами были использованы буферные растворы $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$; $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ при рН 4,5 и 5,5.

Приготовление буферного раствора (0,2 мг/экв CH_3COONa , 0,025 мг/экв HCl в 1 л и 100 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 120$ мл аммиачной воды на 1 л раствора) осуществлялось согласно [3, 4]. Для построения калибровочного графика стандартные растворы были приготовлены из исходного раствора алюминия с концентрацией 0,01 г/л в объеме 3;6;9;12;15;18;21;24 мл. Раствор алюминия готовился из AlCl_3 марки «х. ч.». Пробу исходного раствора переносили в 50 мл мерную колбу, добавляли буферный раствор (рН 4,5 и 5,5) и 0,1% раствор алюминона и доводили дистиллированной водой объем до метки. После перемешивания производили фотометрирование растворов через 3 и 12 час. относительно нулевого раствора (дистиллированная вода и дистиллированная вода с добавлением буферного и алюминонового растворов в тех же пропорциях, что и в стандартных растворах). Систематические измерения стандартных растворов на приборе ФЭК—56М проводили при светофильтре № 8 с длиной волны $\lambda = 597$ нм в интервале оптической плотности 0,038—0,22 в стеклянных кюветах 30,75 мм. Для каждого раствора производили по 3 отсчета оптической плотности и брали их среднеарифметические значения. Перед измерением растворы выдерживали до температуры окружающей среды. При построении калибровочного графика оказалось, что значения оптических плотностей имеют большое отклонение от первоначального. Опыты показали, что на значения оптической плотности раствора влияют рН среды, время развития окраски, тип буферных и холостных растворов. С этой целью были приготовлены стандартные растворы с рН 4,5 и 5,5 с временем развития окраски (выдержка растворов) по 3 часа или же с оставлением их на ночь (10÷12 час.), применяя буферные растворы $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$, и $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$. Результаты анализов приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Калибровочный график опытов 1—8 (табл. 1) непрямолинейен и аналогичен кривым рис. 1. Данные показывают, что при рН 4,5 определение алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах невозможно, несмотря на использование нами разных вариантов опытов. Аналогичное явление наблюдается и при применении стандартных растворов с рН 5,5. Опыты показали, что при применении буферного раствора $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$ с рН 5,5 (оп. 9÷12) кривые зависимости оптических плотностей от концентрации имеют большие отклонения, чем при применении буферного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ с таким же рН среды (рис. 1 и 2). Ошибка в первом случае на отдельных участках графика достигает более 30%, а во втором— (при сравнении с дистиллированной водой. оп. 13,14) незначительна. Указанное явление не наблюдается в опытах 15, 16, где в качестве холостого раствора использована дистиллированная вода с буферным и алюминоновыми растворами без Al^{3+} (рис. 1). После построения калибровочного графика (рис. 2) проверили растворы с известными концентрациями

Таблица 1

Данные фотометрического анализа стандартных растворов для построения калибровочного графика

Кол-во Al, г	Значение оптических плотностей								Время развития окраски, час	Холостой рас вор	pH среды
	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$			
1*	0,025	0,065	0,090	0,110	0,120	0,110	0,110	0,135	10÷12	дист. вода	4,5
2*	0,065	0,090	0,105	0,110	0,115	0,116	0,120	0,170	3	-	4,5
3*	0,035	0,065	0,065	0,075	0,075	0,078	0,080	0,100	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	4,5
4*	0,030	0,060	0,070	0,078	0,078	0,080	0,083	0,135	3	-	4,5
5**	0,035	0,040	0,075	0,095	0,140	0,155	0,170	0,240	10÷12	дист. вода	4,5
6**	0,030	0,065	0,128	0,178	0,185	0,210	0,290	0,410	3	-	4,5
7**	0,008	0,055	0,080	0,160	0,220	0,180	0,185	0,195	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	4,5
8**	0,010	0,045	0,108	0,170	0,180	0,190	0,270	0,390	3	-	4,5
9*	0,070	0,105	0,130	0,140	0,150	0,175	0,220	0,280	10÷12	дист. вода	5,5
10*	0,065	0,105	0,110	0,110	0,121	0,145	0,180	0,270	3	-	5,5
11*	0,030	0,060	0,090	0,100	0,110	0,138	0,190	0,235	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	5,5
12*	0,015	0,055	0,078	0,080	0,090	0,100	0,150	0,240	3	-	5,5
13**	0,035	0,055	0,070	0,130	0,160	0,190	0,210	0,220	10÷12	дист. вода	5,5
14**	0,038	0,060	0,105	0,145	0,155	0,200	0,220	0,210	3	-	5,5
15**	0,001	0,060	0,110	0,160	0,195	0,195	0,210	0,235	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	5,5
16**	0,010	0,035	0,080	0,110	0,120	0,170	0,180	0,190	3	-	5,5

Примечание: Объемы буферных и алюминиевых растворов для всех опытов взяты одинаковыми.

* — буферный раствор $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$, ** — буферный раствор $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$

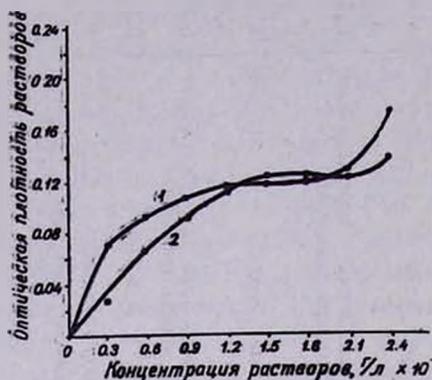


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов: 1—после 3-часовой выдержки; 2—после 12-часовой выдержки.

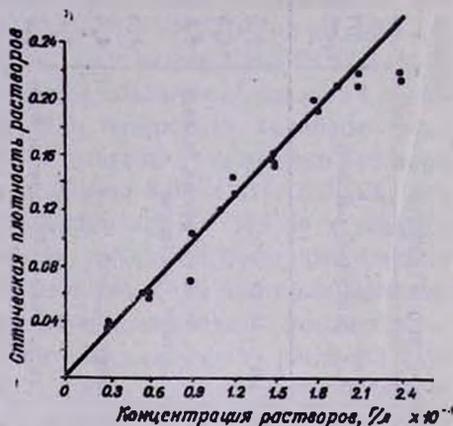


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов: ○ — данные оптических плотностей опыта 14; ● — данные исходных растворов

и сравнивали на калибровочной кривой (рис. 2), где максимальное отклонение от первоначального незначительно.

Данные обработали методами математической статистики. В качестве примера использовали результаты колориметрического определения алюминия алюминоновым методом (табл. 1). Построенный на основании данных опыта 14 калибровочный график прямолинеен (рис. 2).

Прямолинейная зависимость выражается уравнением

$$y_i = a + bx_i \quad (1)$$

где a и b — коэффициенты регрессии, x_i — известная концентрация определяемого вещества, y_i — результаты прямых измерений i -го эталона.

С помощью соответствующих формул [10—13] вычисляли значения a и b . Подставив значения a и b в уравнение (1), получим уравнение прямой калибровочного графика

$$Y_i = 2,253 \cdot 10^{-2} - 0,882 \cdot 10^{-2} X_i \quad (2)$$

где Y_i — расчетные данные оптических плотностей.

Значения Y_i , приведенные в табл. 2, являются более уточненными, чем y_i . Значением a в уравнении (2) из-за его малой величины можно пренебречь, тогда угловой коэффициент (b) прямой, проходящей через начало координат, можно рассчитать заново по формуле

$$b_{\text{исп}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = \frac{18,63}{1836} = 1,05 \cdot 10^{-2} \quad (3)$$

В этом случае уравнение прямой калибровочного графика для фотометрического определения алюминия алюминоновым методом можно представить следующим образом:

$$Y_i = 1,015 \cdot 10^{-2} X_i,$$

откуда

$$X_i = 98,34 Y_i$$

или же

$$X_i = 98,34 D_i \tag{4}$$

где D_i — оптическая плотность растворов.

Определив D_i на приборе ФЭК—56М и подставив их значение в уравнение (4), можно найти его искомую концентрацию в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах. В правильности уравнения (4) прямой калибровочного графика (рис. 2) нет сомнений, так как, подставляя значение y_i (табл. 2) в уравнение (4), получим расчетное количество алюминия X_i (табл. 2). Это близко к величинам введенного количества алюминия (x_i) и данным, полученным с помощью калибровочного графика. Отклонение ($\sum X_i$) от теоретического ($\sum x_i$) составляет лишь 1,9%.

Таблица 2

Расчет величин линейного калибровочного графика

Введено алюминия, мг, x_i	Измеренная оптическая плотность, y_i	x_i^2	$x_i y_i$	Расчетная оптическая плотность, Y_i	$(y_i - Y_i)$	$(y_i - Y_i)^2$	Расчетное количество введенного алюминия, X_i , мг	Найденное количество алюминия согласно калибровочного графика
24	0,220	576	5,280	—0,189	0,409	0,167	21,60	20,0
21	0,210	441	4,410	—0,162	0,372	0,139	20,60	19,5
18	0,200	324	3,600	—0,136	0,336	0,113	19,60	17,5
15	0,155	225	2,325	—0,109	0,264	0,070	15,20	14,8
12	0,145	144	1,740	—0,083	0,228	0,052	13,20	12,0
9	0,105	81	0,945	—0,056	0,162	0,026	10,30	6,5
6	0,060	36	0,216	—0,030	0,090	0,009	5,90	5,5
3	0,038	9	0,114	—0,004	0,042	0,008	3,70	3,2
Итого 108	1,133	1836	18,63	0,559	1,903	0,574	110,1	109,0

После уточнения правильности уравнения (4) прямой калибровочного графика нами определены микроколичества алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах с сравнением их с данными спектрального анализа. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Для определения алюминия взяли щелочно-кремнеземистый раствор или ереванит определенного количества. Обработкой в платиновом тигле серной, а затем плавиковой кислотой удалили из указанных веществ SiO_2 в виде газообразного SiF_4 . Остаток разбавили водой в 200 мл мер-

ной колбе до метки. Затем из этого раствора взяли 20 мл, нейтрализовали аммиаком до слабокислой реакции и разбавили дистиллированной водой до 100 мл в мерной колбе. К 20 мл указанного раствора добавили по 2 мл 10% раствора роданистого калия, амилового или изоамилового спирта для удаления железа [3, 4]. Водный раствор отделили от верхнего спиртового слоя, содержащего $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Затем прибавили 20 мл буферного раствора ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$) и 2 мл 0,1% раствора алюминина. Содержимое слегка подогрели на водяной бане и после 3-часовой выдержки измерили оптическую плотность на ФЭК—56М по отношению к дистиллированной воде. С помощью калибровочного графика и уравнения (4) рассчитали содержание алюминия в указанных веществах (табл. 3).

Таблица 3
Данные фотометрического и спектрального методов анализа ереванитов и щелочно-кремнеземистых растворов

Наименование вещества	Навеска, г	Оптическая плотность	Расчетное кол-во алюминия по калибровочному графику, $\text{г}/\text{г}$	Кол-во алюминия по спектральному анализу, $\text{г}/\text{г}$	Расчетное кол-во алюминия по уравнению, $\text{г}/\text{г}$
Натриевый ереванит-4	1,4266	0,035	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Натриевый ереванит-10	1,3666	0,045	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
Натриевый ереванит-25	1,7108	0,055	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Калиевый ереванит	2,1818	0,040	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Щелочно-кремнеземистый раствор	2 мл	0,050	$2,7 \cdot 10^{-1}$	—	—
	2 мл	0,055	$2,5 \cdot 10^{-1}$	—	—

Как следует из данных табл. 3, результаты, полученные фотометрическим и спектральным анализами, хорошо совпадают. Незначительное отклонение, по-видимому, зависит от точности методики и приборов.

Таким образом, выяснено, что для определения алюминия в разных силикатных веществах алюмининным методом необходимо применение буферного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$, pH среды 5,5 с временем выдержки растворов 3 часа. При этом необходимо сравнивать полученные растворы с холостым (дистиллированная вода). В этих случаях отклонение от нормы допустимо.

С помощью математической обработки экспериментальных данных, полученных на ФЭК—56М, доказана надежность методики анализа, составлено уравнение прямой калибровочного графика и определены микроколичества алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
 ՀԻՄՆԱՍԻՒԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԵՐԵՎԱՆԻՏՆԵՐՈՒՄ
 ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՆԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՏՅԱՆ և Շ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Յույց է տրված, որ հիմնաստիվկատային լուծույթներում և երևանիտներում ալյումինիումի միկրոքանակների որոշման համար ալյումինոնային մեթոդով անհրաժեշտ է օգտագործել $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ բուֆերային լուծույթ 5,5 միջավայրի pH-ով և երեք ժամ գունագոյացման ժամանակով:

Լուծույթների օպտիկական խտությունների փորձնական տվյալների մաթեմատիկական մշակման օգնությամբ ցույց է տրված անալիզի մեթոդի հուսալիությունը, կազմված է աստիճանավորման գրաֆիկի ուղղի հավասարումը և ցույց է տրված, որ որոշման շեղումը չի գերազանցում 1,9%:

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM
 MICROQUANTITIES IN ALKALI-SILICATE SOLUTIONS
 AND YEREVANITES BY THE ALUMINONIC METHOD

M. S. MOVSESSIAN and Sh. K. MANUKIAN

In determining aluminum microquantities in alkalisilicate solutions and yerevanites by the aluminonic method it was shown that a buffer solution of pH 5,5 and a three hours' time of colour development must be used. The reliability of the analytic method was confirmed by means of mathematical treatment of experimental data concerning optical density values. A calibrated straight line equation was deduced and the aluminum microquantities in alkali-silicate solutions and yerevanites were determined. The deviation did not exceed 1,9%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, 25/11 1948 г.
2. Докл. на Всесоюзном совещании по химии и технологии глинозема, Ереван, 1961 г. стр. 141.
3. Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 201.
4. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, Гос. научн. тех. изд. хим. литературы, Л., 1948, стр. 390.
5. А. А. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
6. В. Н. Тихонов, ЖАХ, 20, 941 (1965).
7. И. В. Пятницкий, Л. М. Глущенко, ЖАХ, 25, 1491 (1970).
8. С. В. Елисон, Ю. В. Пушинов, В. Т. Цветкова, ЖАХ, 26, 718 (1971).
9. В. Н. Тихонов, Л. А. Екатерина, ЖАХ, 30, 1826 (1975).
10. И. И. Булатов, И. П. Калинин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрометрическим методам анализа, Изд. «Химия», Л., 1968.
11. Н. П. Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
12. Н. П. Комарь, В. П. Салочлов, ЖАХ, 18, 1824 (1963).
13. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, Госхимиздат, М.-Л., 1972.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 XXXVII. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ
 ЕНДИИНОВЫХ ХЛОРИДОВ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

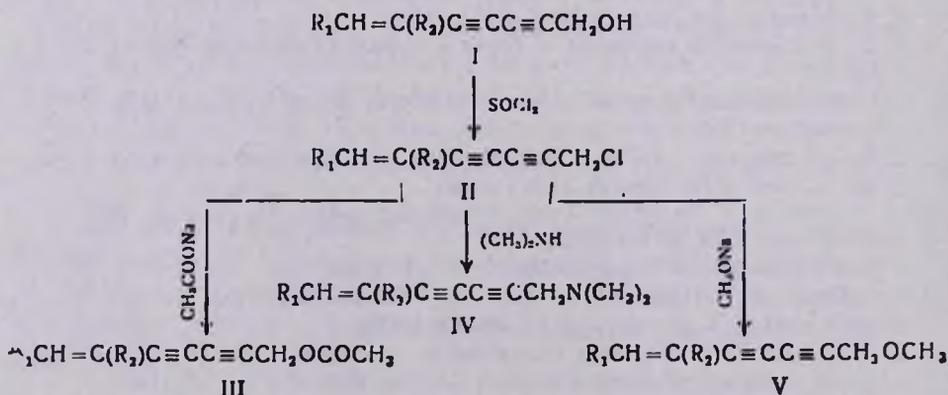
Поступило 30 XII 1975

Первичные ендиновые хлориды в реакциях нуклеофильного замещения и восстановления цинк-медной парой ведут себя аналогично первичным пропаргильным галогенидам. Если в первом случае полностью сохраняется ендиновая группировка, то во втором наряду с ендиновыми углеводородами получают и триениновые с алленовой группировкой.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

При изучении реакций замещения в ендиновых системах нами был отмечен [1] аномальный процесс, протекающий при замещении хлора аминами в третичных ендиновых хлоридах. В настоящей же работе изучены некоторые реакции замещения первичных ендиновых хлоридов II.

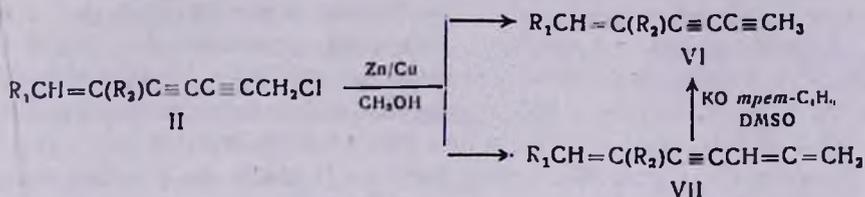
Взаимодействие между ними и такими нуклеофилами как метилат и ацетокси-ионы, диметиламин протекает нормально с образованием функционально замещенных ендиновых соединений III, IV, V.



Ia $R_1=R_2=H$; Ib $R_1=H, R_2=CH_3$; Ic $R_1=R_2=CH_3$

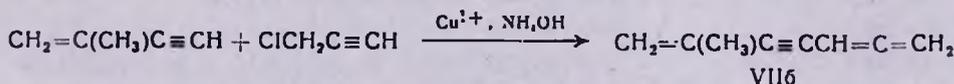
С помощью ГЖХ, а также ИК и УФ спектрами установлено, что при переходах I→II→III, IV, V побочных продуктов не образуется.

Иные результаты получены при восстановлении хлоридов II цинк-медной парой, а также при гидролизе их магниорганических производных. Методом ГЖХ установлено, что при этом получают в основном 2 соединения. По данным ИК и УФ спектров, этим соединениям приписаны структуры эндинов VI и триенинов VII.



В ИК спектрах наряду с полосами, характерными для эндиновой группировки, имеется также полоса при 1955—1960 см^{-1} , а в УФ спектре—225(12) и 233(12). Отнесение хроматографических пиков сделано лишь после того, как смесь была подвергнута прототропной изомеризации. При этом ожидалось, что триенин VII с алленовой группировкой перейдет в более устойчивый эндиновый углеводород [2]. Действительно, обработкой при комнатной температуре смеси едким натром в водном этаноле или же трет-бутилатом калия в диметилсульфоксиде (ДМСО) один из пиков хроматограммы полностью переходит во второй с одновременным исчезновением в ИК спектре полосы при 1955 см^{-1} .

Это превращение осуществлено и с индивидуальным триенином VIIб, полученным алкилированием изопропенилацетилена хлористым пропаргилом [3].



Заслуживает внимания тот факт, что составы смесей VI и VII зависят от заместителей у двойной связи хлоридов II. Так, при восстановлении IIа и IIв соотношение VI: VII составляет 1:1 и 1,45:1, соответственно, а в случае IIб—2,5:1.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ—8МД (I модель) с катаметром. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель—5% силикона ХЕ—60 на хроматоне N—AW (0,20—0,25 мм.) Газ-носитель—гелий (60 мл/мин.).

ИК спектры снимались на UR—10, УФ спектры—в абс. эфире на приборе «Spekord».

Эндиновые спирты I (б,в). Получены аналогично ранее синтезированному Ia [1] с применением 0,1 моля бромалкенина и пропаргилового спирта (в случае Iв использовался не чистый бромалкенин, а его эфир-

ный раствор). Константы полученных индивидуальных по ГЖХ соединений приведены в табл. 1.

Хлориды II. К смеси 0,1 моля карбинола I и 0,1 моля сухого пиридина при перемешивании прикапывали 0,11 моля хлористого тионила при 0—5°. Смесь перемешивали при 20° 18 час., после чего вылили на 50 г измельченного льда. После 3-кратной экстракции эфирный слой промывали 2 раза водой, раствором соды до нейтральной реакции, затем снова водой, а потом высушивали над CaCl₂. После удаления эфира и 2-кратной разгонки остатка в вакууме выделены хлориды IIa, IIб и IIв (табл. 1) с содержанием основного вещества по ГЖХ—80, 93 и 95% (IIa получен из неперегнанного вследствие большой неустойчивости карбинола, чем и обусловлено наличие в нем побочных продуктов).

Ацетаты III. Смесь 0,015 моля хлорида II, 0,025 моля сухого ацетата натрия и 9 мл ДМФА оставили при 27° на 16 час., а затем нагревали 1 час при 75°. После охлаждения смесь подкисляли 3% HCl и экстрагировали 3 раза эфиром. Эфирный экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом магния и перегоняли. Константы IIIб и IIIв приведены в табл. 1.

Таблица 1

Индиновые соединения I—IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., С°/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	С, %		Н, %		Cl (N), %	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1б	43,5	72/1	1,5690	0,9377	80,35	80,00	6,40	6,66		
1в	37,3*	87—90/1	1,5592	0,9729	80,85	80,59	7,15	7,46		
IIa	36,5**	42/2	1,5860	0,0206	—	—	—	—		
IIб	71,7	44/1	1,5700	0,9725	68,43	69,31	5,03	5,12	25,10 (Cl)	25,63
IIв	66,9	62—66/1	1,5640	0,9963	70,45	70,62	5,65	5,90	22,93 (Cl)	23,27
IIIб	50,3	80/1	1,5315	0,9720	74,52	74,74	6,25	6,17		
IIIв	55,7	84—87,1	1,5305	0,9835	75,34	75,00	6,57	6,81		
IVa	65,4***	69—70/1	1,5390	0,8823	80,90	81,20	8,56	8,27	10,91 (N)	10,52
IVб	62,5	57,1	1,5375	0,8509	81,35	81,63	8,45	8,84	10,01 (N)	9,52
IVв	56,7	65—67,1	1,5310	0,8591	81,63	81,98	9,16	9,32	9,03 (N)	8,69
Va	61,3***	43—45/3	1,5480	0,8751	79,42	80,00	6,27	6,66		
Vб	67,5	37—39/1	1,5362	0,8647	80,21	80,59	7,05	7,46		
Vв	58,2	62—65/1	1,5290	0,8705	80,65	81,08	7,75	8,10		

* Рассчитан на алкенин.

** Получен из неперегнанного спирта.

*** Рассчитаны на чистый хлорид.

Индиновые амины VI. Смесь 0,1 моля хлорида II, 0,3 моля диметиламина и 50 мл абс. бензола выдерживали в плотно закрытой склянке 18 час. при 25°. Затем подкисляли конц. HCl и экстра-

гировали 2 раза эфиром. Водный слой насыщали поташом и получившуюся вязкую массу вновь экстрагировали эфиром. Второй эфирный экстракт высушивали над сернокислым магнием. После удаления эфира и разгонки остатка в вакууме выделены чистые амины IV (табл. 1).

Метилловые эфиры карбинолов I (V). К раствору метилата натрия, приготовленного из 0,025 моля Na и 0,25 моля метилового спирта, добавляли хлорид II (0,025 моля) при 25°. Через 18—20 час. смесь вылили в воду (30 мл) и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт подкисляли разбавленной HCl, промывали водой, высушивали над CaCl₂ и перегоняли. Чистота полученных эфиров (табл. 1)—95, 90 и 93% соответственно для Va, Vб и Vв.

ИК спектр соединений I—V, ν , см⁻¹: 2150—2160, 2240, 1590—1610; Ia—Va—910—920, 980, 3100; Iб—Vб—885, 910, 3110; Iв—Vв—830, 920.

УФ спектр, λ , мμ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 224—228 (2), 236—239 (6), 248—252 (14), 263—266 (22), 279—282 (16).

Восстановление хлоридов II цинк-медной парой. К цинк-медной паре, изготовленной из 3 г цинка по [4], в 7 мл абс. метилового спирта при энергичном перемешивании и нагревании осторожно прикапывали хлорид II (0,025 моля) в 7 мл спирта. При 35—40° реакция начинает протекать экзотермично. Прикапывание продолжали далее при 40—45°. Потом смесь нагревали 2 часа при 50°, после чего к ней прилили 50 мл воды. Смесь экстрагировали 2 раза эфиром. Эфирный экстракт отделили, а водный слой подкисляли и вновь экстрагировали. Объединенные эфирные экстракты промывали водой, высушивали над CaCl₂ и перегоняли (табл. 2).

Таблица 2

Эндийные VI и триендийные VIII углеводороды

Соединение	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	VI:VII, %	Побоч- ные про- дукты, %	Т. кип., °C/мм
Vla + VIIa	50	1,5530	0,8516	46:32	22	33—45/11
V1б + VIIб	59	1,5360	0,8348	50:20	30	40—52/11
V1в + VIIв	65	1,5251	0,8019	35:32	33	62—78;13
Vla	62	1,5545	0,8605		21	39—40/11
V1б	51	1,5410	0,8390		15	50—52;11
V1в	70	1,5330	0,8125		30	72—78;13

Получение магнийорганического производного хлорида IIб и его гидролиз. К смеси 1,2 г (0,05 г-ат) магния, 0,05 г иодида ртути и 10 мл абс. эфира добавляли 2 мл смеси 6,9 г (0,05 моля) хлорида IIб и 40 мл абс. эфира. Реакцию начинали при подогревании смеси на водяной бане и далее необходимую температуру поддерживали прикапыванием хлорида. После прибавления всего хлорида к реакционной смеси добавляли

20 мл ТГФ. При этом смесь опять бурно закипала. Полученную массу нагревали 15 мин. при 35° и далее гидролизовали 2% HCl. После высушивания эфирного экстракта над CaCl₂ и перегонки выделено 2,2 г (50%) смеси VIб и VIIб в соотношении 2:1, т. кип. 30—40°/4 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 0,8365. Найдено %: С 92,15; Н 7,8. С₈H₈. Вычислено %: С 92,30; Н 7,70.

Изомеризация триенинов VII в ендины VI: а) 0,8 г смеси VI и VII, полученных при восстановлении хлорида II цинк-медной парой, смешивали с раствором, приготовленным из 1 мл 4,72н NaOH и 10 мл спирта. Через 3 часа смесь вылили в сосуд с 25 г льда, 50 мл воды, 1 мл 10% H₂SO₄ и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой, высушивали над хлористым кальцием и перегоняли.

б) 0,8 г смеси VI и VII смешивали с 3 мл ДМСО и 0,6 мл раствора, изготовленного из 1 г калия, 13 мл трет-бутилового спирта и 20 мл ДМСО. Через 15 час. добавили 20 мл воды и получившуюся массу экстрагировали смесью эфир: гексан (1:1). Верхний слой промывали водой, высушивали над CaCl₂ и перегоняли (табл. 2).

6-Метил-1,2,6-гептатриен-4-ин (VIIб) и его изомеризация в 2-метил-1-гептен-3,5-дин (VIб). К смеси 35 мл метанола, 25 мл 25% NH₄OH, 0,7 г CuCl, 1 г NH₂OH·HCl и 0,25 моля изопропенилацетилена в токе азота при 25—35° в течение 45 мин. прикапывали 0,12 моля хлористого пропаргила в 20 мл метанола. Перемешивание продолжали при этой температуре еще 45 мин. Далее к смеси добавляли 2,5 г NaCN в 75 мл воды. Полученную массу отфильтровывали, фильтрат экстрагировали несколько раз эфиром, эфирный экстракт промывали раствором NH₄Cl и высушивали над CaCl₂. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 4 г (30%) VIIб с чистотой 90%, т. кип. 39—40°/10 мм, n_D^{20} 1,5335, d_4^{20} 0,8266. Найдено %: С 92,45; Н 7,40. С₈H₈. Вычислено %: С 92,30; Н 7,70 [3].

Изомеризацией в вышеописанных условиях из 0,8 г VIIб получено 0,5 г (62,2%) хроматографически чистого 2-метил-1-гептен-3,5-дина (Vб), т. кип. 53°/10 мм, n_D^{20} 1,5440, d_4^{20} 0,8415.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXVII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՆԴԻՆԱՅԻՆ
ՔՂՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Լ Շ. Չ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Մեթիլատ, ացետոքսի իոնների, ինչպես նաև դիմեթիլամինի հետ առաջնային ենդիինային քլորիդների փոխազդեցությունից ստացվում են համապատասխան եթերներ, ացետատներ և ամիններ: Այդ քլորիդները ցինկ-պղինձ զուգով վերականգնելիս, ինչպես նաև նրանց մագնեզիումօրգանական ածանցյալների հիդրոլիզից ենդիինային ածխաջրածիններից բացի ստացվում են նաև ալենային խմբավորում ունեցող տրիենային ածխաջրածիններ: Վերջիններս հիմքի ազդեցությամբ հեղտուկյամբ իզոմերվում են առաջիններին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXVII. SOME SYNTHESSES ON THE BASIS OF PRIMARY ENDIYNIC CHLORIDES

A. P. KHRIMIAN and S. H. BADANIAN

Corresponding ethers, acetates and amines have been synthesized by interaction of primary endiynic chlorides with methylate and acetoxy ions, as well as with dimethylamine. Reduction of these chlorides in the presence of zinc-copper pair and further hydrolysis of their magnesium organic derivatives lead to the formation of endiynic hydrocarbons together with trienic ones. The latter readily isomerise into the former by the action of bases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 735 (1975).
2. W. J. Gensles, J. Casella, J. Am. Chem. Soc., 80, 1376 (1958).
3. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Tetrah. Lett., 1965, 1953.
4. G. F. Hennton, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).

1-АЦЕТИЛ-2-МЕТИЛ-Δ¹-ЦИКЛОГЕКСЕН

А. П. БОЯХЧЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 11 IX 1975

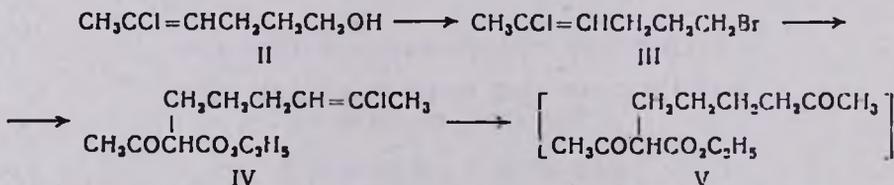
Проведен синтез 1-ацетил-3-метил-Δ¹-циклогексена (I) двумя путями с целью получения дополнительных данных о механизме циклизации 1,7-дикетонов, замещенных в положении 2.

Рис. 1, библи. 6.

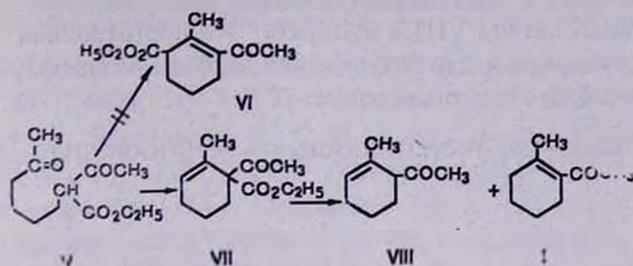
Внутримолекулярная кротоновая конденсация 1,7-дикетонов, замещенных в положениях 2 и 6, впервые применена Киппингом и Перкиным к α,ω-диэтилнонандиону-2,8 и не дала положительных результатов [1]. Высказанное этими авторами предположение о невозможности циклизации подобных дикетонов нуждалось в дополнительной проверке, т. к. в аналогичном случае конденсации промежуточно образующегося 1,7-дикетона, замещенного в положении 2, циклизация произошла не за счет незамещенной метиленовой группы, как можно было ожидать, судя по работе указанных авторов, а за счет метинной группы [2].

С целью проверки сделанного нами предположения о направлении циклизации 1,7-дикетонов, замещенных в положении 2, предпринята настоящая работа.

Полученный ранее [2] 5-хлор-4-гексениловый спирт (II) переведен в соответствующий бромид III, который далее введен в реакцию с ацетоуксусным эфиром.



Образовавшийся с хорошим выходом хлоргексенилацетоуксусный эфир (IV) подвергнут сернохлоридному гидролизу. Продукт гидролиза имел элементный состав соединений VI и VII, следовательно, в условиях реакции произошла циклизация. Промежуточно образующийся 5-кетогексенилацетоуксусный эфир (V) является 1,7-дикетоном, замещенным в положении 2. В кислой среде он может циклизироваться в двух направлениях — за счет метиленовой или метинной группы.



В ИК спектре продукта сернокислотного гидролиза имеются полосы поглощения кетонного карбонила (1743 см^{-1}) и изолированной двойной связи (1685 см^{-1}), а в ПМР спектре имеется сигнал при 5,6 м. д., соответствующий олефиновому протону (рис.). Эти данные говорят в пользу циклизации по метинной группе.

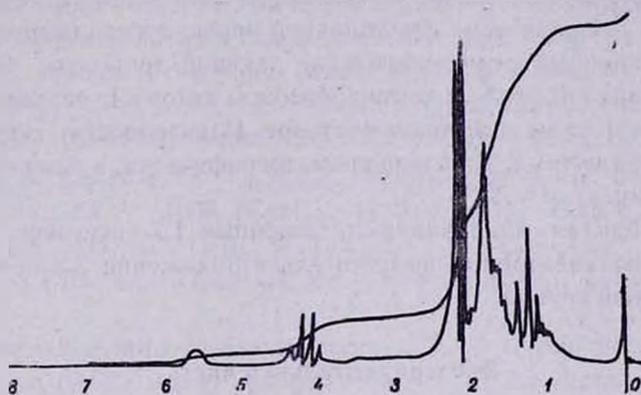
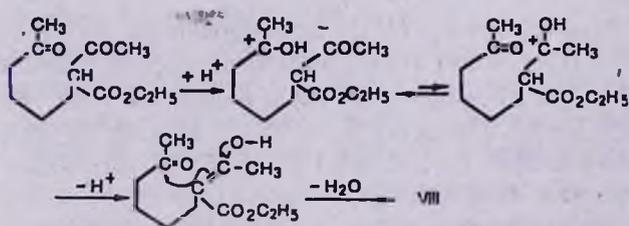


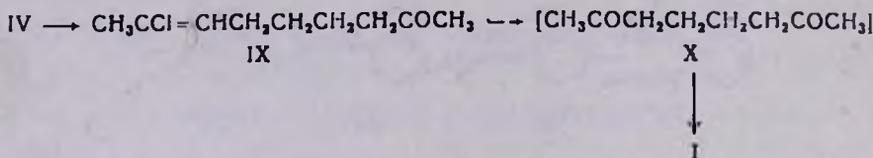
Рис. ПМР спектр этилового эфира 1-ацетил-2-метил- Δ^1 -циклогексен-1-карбоновой кислоты.

Механизм циклизации можно представить следующим образом:



В промежуточном замещенном дикетоне V енолизации в первую очередь будет подвергаться карбонильная группа, соседняя с метинной. Это объясняется электроноакцепторными свойствами карбоксильной группы, облегчающей отщепление протона. В образованном еноле возникает сопряженная система связей, что также говорит в пользу преимущественной енолизации этого карбонила.

При омылении и декарбоксилировании циклического кетозфира VII образуется смесь кетона VIII и продукта его прототропной изомеризации I. Для сравнения и идентификации кетонов нами получен чистый образец кетона I по следующей схеме:



Кетонным расщеплением эфира IV получен 8-хлор-7-нонен-2-он (IX), сернокислотный гидролиз которого должен привести к нонандиону-2,8 (X). Однако последний нами не был выделен, т. к. в кислой среде он циклизовался в конечный кетон I*.

Тонкослойная хроматография в присутствии образца чистого кетона I показала преимущественное образование сопряженного кетона. Смесь кетонов VIII и I разделена фракционной перекристаллизацией семикарбазонов. Очищенный семикарбазон, не дающий депрессии точки плавления в смешанной пробе с семикарбазоном кетона I, разложен кипячением в подкисленном спиртовом растворе. Идентичность кетонов, полученных обоими путями, доказана хроматографически, а также спектральными данными.

Таким образом, циклизация замещенных 1,7-дикетонов, содержащих электроноакцепторный заместитель в положении 2 или 6, происходит по метинной группе.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений снимались на приборе «UR-20» в хлороформе, ПМР спектры—на «Varian T-60» в растворе CCl_4 , внутренний эталон TMS. ТСХ проводилась на силуфоле UV-254.

5-Хлор-4-гексениловый спирт (II) получен с 86% выходом по прописи [2].

1-Бром-5-хлор-гексен-4- (III). Бромированием 30,8 г (0,23 моля) спирта II, 30,8 г (0,11 моля) трехбромистого фосфора обычным способом получено 38,9 г (86%) вещества, перегнавшегося при 89—94°/8 мм, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 1,4093. Найдено %: С 37,00; Н 4,90; Вг 39,50; Сl 17,67. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrCl}$. Вычислено %: С 36,45; Н 5,06; Вг 40,51; Сl 17,97. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1685 (C=C).

5-Хлор-4-гексенилацетоуксусный эфир (V). К натриевому производному ацетоуксусного эфира, приготовленному из 11,5 г (0,5 г-ат) натрия, 160 мл абс. этанола и 65 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира, прибавляли 48,2 г (0,244 моля) бромиды IV. Смесь кипятили 10 час., затем обрабатывали обычным способом. Получено 49 г (81,6%) вещества, пе-

* Этот кетон впервые описан в работе [3].

перегнавшегося при 140—150°/5 мм, R_f 0,61 (хлороформ—спирт—эфир, 11:0,5:3), n_D^{20} 1,4639, d_4^{20} 1,0591. Найдено %: С 58,04; Н 7,87; Cl 13,98. $C_{12}H_{16}ClO_3$. Вычислено %: С 58,43; Н 7,70; Cl 14,40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=C), 1725 (C=O), 1745 (C=O).

8-Хлор-7-нонен-2-он (IX). Омылением 40 г (0,16 моля) эфира V, 100 мл 10% раствора едкого натра при комнатной температуре в течение 6 час. и последующим декарбокислированием продукта получено 23,5 г (83%) хлоркетона, перегнавшегося при 83—87°/7 мм, R_f 0,54 (хлороформ—спирт, 9:1); n_D^{20} 1,5011, d_4^{20} 0,9982. Найдено %: С 62,23; Н 8,29; Cl 19,87. $C_9H_{15}ClO$. Вычислено %: С 61,89; Н 8,59; Cl 20,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=C), 1720 (C=O). Семикарбазон (из спирта), т. пл. 105°. Найдено %: Cl 15,22; N 18,28, $C_{10}H_{18}ClN_3O$. Вычислено %: Cl 15,33; N 18,14.

Этиловый эфир 1-ацетил-2-метил- Δ^2 -2-циклогексен-1-карбоновой кислоты (VII). Сернокислотным гидролизом 10 г (0,004 моля) эфира V, проведенным на холоду 10 мл конц. серной кислоты в течение 24 час. получено 5 г (60%) светло-желтого масла, перегнавшегося при 115—120°/5 мм, R_f 0,8 (хлороформ—спирт, 9:1), n_D^{20} 1,4796, d_4^{20} 1,034. Найдено %: С 68,52; Н 8,20. $C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1685 (C=C), 1715 (C=O), 1743 (C=O). ПМР спектр: δ 5,6 (1H, C=CH), 4,15 (2H, к.*, CH_2CH_3), 2,2 (3H, с., CH_3CO), 2,13 (3H, с., $CH_3C=C$), 2—1,46 (6H, $3CH_2$), 1,3 м. д. (3H, т., CH_3CH_3).

1-Ацетил-2-метил- Δ^1 -циклогексен (I). а) Сернокислотным гидролизом 5,1 г (0,029 моля) хлоркетона IX 10 мл конц. серной кислоты получено 3,2 г (80%) кетона, перегнавшегося при 74—76°/7 мм, R_f 0,73 (хлороформ—спирт—эфир, 11:0,5:4), n_D^{20} 1,4868, d_4^{20} 0,9506. Найдено %: С 78,36; Н 10,00. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C), 1726 (C=O). ПМР спектр: δ 2,13 (3H, с., CH_3CO), 2,03 (3H, с., $CH_3C=C$), 1,8—1,3 м. д. (8H, $4CH_2$). Семикарбазон из спирта, т. пл. 227° [4, 5].

б) Омылением 4,2 г (0,02 моля) этилового эфира кетокислоты VII спиртовым раствором едкого натра (0,3 г) и последующим декарбокислированием получена смесь кетонов I и VIII, перегнавшаяся при 73—85°/7 мм, R_f 0,73, R_f 0,50 (та же система). Семикарбазон из спирта, т. пл. 186°. После 3-кратной перекристаллизации из водного этанола выделен чистый семикарбазон кетона I, плавящийся при 227°. Из маточников выпариванием и повторной перекристаллизацией получен семикарбазон кетона VIII, плавящийся при 147° (в литературе [6] для семикарбазона β , γ -ненасыщенного кетона VIII дана т. пл. 131—132°. Возможно, что более высокая точка плавления в нашем случае от омеси с некоторым количеством высокоплавкого производного.

* Здесь и далее с.—синглет, д.—дублет, т.—триплет, к.—квартет, м.—мультиплет.

Кипячением 2 г семикарбазона с т. пл. 227° в спиртовом растворе с 20 мл разбавленной соляной кислоты и последующей обработкой получен кетон I, перегнавшийся при 74—75°/5 мм. ТСХ показала наличие одного изомера с R_f 0,73 (та же система).

1-ԱՑԵՏԻԼ-2-ՄԵԹԻԼ-Δ¹-ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԵՆ

Ա. Փ. ԲՈՅԱԽՉՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Նպատակ ունենալով լրացուցիչ տվյալներ ստանալ 2-դիրքում տեղակալված 1,7-դիկետոնների ցիկլացման մեխանիզմի մասին երկու ճանապարհներով իրականացված է 1-ացետիլ-2-մեթիլ-Δ¹-ցիկլոհեքսենի սինթեզը: Ցույց է տրված, որ ցիկլացման ժամանակ ջրի պոկումը կատարվում է մեթին խմբի ջրածնի հաշվին:

1-ACETYL-2-METHYL-Δ¹-CYCLOHEXENE

A. P. BOYAKHCHIAN, L. L. HOVHANESSIAN and G. T. TATEVOSSIAN

The title compound has been obtained in two ways. It was proved that cyclization of substituted 1,7-diketones takes place at the expense of the hydrogen atom eliminated from a methyn group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 57, 29 (1891).
2. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 25, 604 (1972)
3. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 55, 330 (1880).
4. J. K. Grover, N. Jones, J. Chem. Soc., 1968, 2898.
5. N. C. Deno, H. Chafetz, J. Am. Chem. Soc., 74, 3940 (1952).
6. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1949, 1890.

УДК 542.91+547.435+547.466

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

XI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ОЛИГОПЕПТИДОВ. СОДЕРЖАЩИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, К. Л. АМБОЯН, Б. Т. ГАРИБДЖАНЯН и А. А. ЧАЧОЯН

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

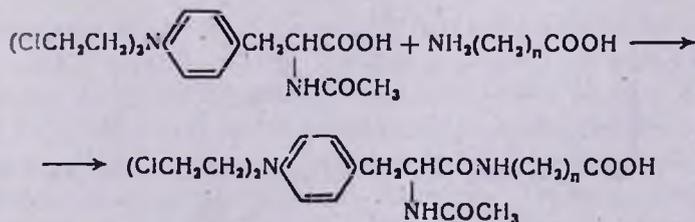
Поступило 11 IX 1975

Синтезированы производные карнозина, гомокарнозина и ансерина, содержащие на N-конце остаток N-ацетилсарколизина, а также производные карнозина и ансерина с двумя 2-хлорэтильными группами у аминного азота.

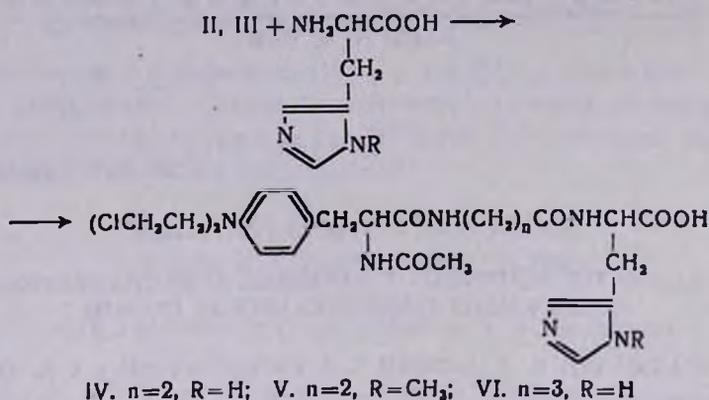
Табл. 1, библиограф. ссылки 9.

В последние годы с целью получения избирательно действующих противоопухолевых препаратов в качестве носителей цитотоксических групп все чаще используются природные олигопептиды [1,2] или их фрагменты [3—5], обладающие различной биологической активностью. В этой связи в качестве носителей цитотоксических групп нами использованы природные биологически активные дипептиды—карнозин (последний в качестве носителя *n*-ди(2-хлорэтил)аминофенилуксусной кислоты и N-формилсарколизина был использован в [1]), гомокарнозин и ансерин.

Последовательным присоединением к N-ацетилсарколизину методом смешанных ангидридов (метилхлоркарбонат) β-аланина или γ-аминомасляной кислоты, а затем L-гистидина или N^m-метил-L-гистидина [6] получены производные карнозина, гомокарнозина и ансерина, содержащие на N-конце остаток N-ацетилсарколизина (соответственно IV, VI, V).

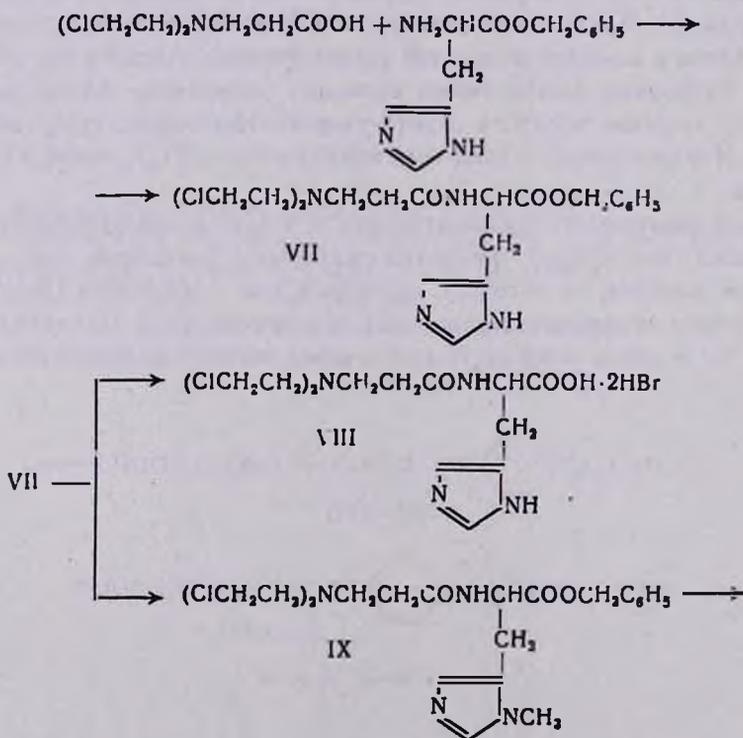


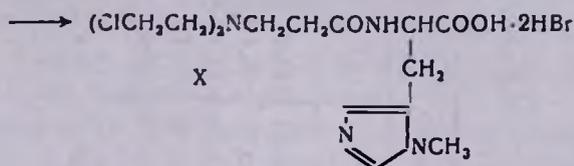
II. $n=2$; III. $n=3$



N-Ацетилсарколизилкарнозин (IV) получен также присоединением N-ацетилсарколизина непосредственно к карнозину [7] с помощью метилового эфира хлоругольной кислоты.

Получены также производные карнозина и ансерина VIII и X с двумя 2-хлорэтильными группами у аминного азота. Для этого ди(2-хлорэтил)-β-аланин конденсировали карбодиимидным методом с бензильным эфиром L-гистидина. Далее удаляли бензильную группу либо действием насыщенного раствора бромистого водорода в абс. диоксане, либо после предварительного метилирования диазометаном NH группы имидазольного кольца.





В ИК спектрах VII и IX имеются две широкие полосы в области 1500—1800 см^{-1} , состоящие из нескольких перекрывающихся своими основаниями пиков, наиболее интенсивными из которых являются соответственно пики при 1545, 1565 и 1630. 1655, 1675 см^{-1} , имеется также пик при 1740 см^{-1} . ИК спектры VIII и X идентичны вышеуказанным, с той разницей, что в них пик при 1630 см^{-1} отсутствует.

Чистоту полученных веществ контролировали ТСХ. Наиболее токсичным из полученных веществ оказалось X (ЛД_{100} 200 мг/кг), ЛД_{100} остальных соединений составляет 400—700 мг/кг . За исключением VIII, соединения оказались опоспособными в дозе 1/20 от ЛД_{100} продлевать среднюю продолжительность жизни мышей с асцитной карциномой Эрлиха примерно в 1,5 раза по сравнению с нелеченым контролем. Значительное антибластическое действие в отношении сарком 45 и М—I проявили при применении в дозе 1/50 от ЛД_{100} IV и VI.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия в системе бензол—этанол, 15:1 (А) и закрепленном слое силикагель-гипс в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 3:1:1 (Б), проявление—парами иода.

Пептиды *N*-ацетилсарколизина. К охлажденному до 0° раствору 0,003 моля *N*-ацетилсарколизина, II или III и 0,003 моля триэтиламина в 7—10 мл диметилформамида при перемешивании прикапывали 0,003 моля метилового эфира хлоругольной кислоты и перемешивали на холоду 25 мин. К реакционной смеси в течение 15—20 мин. прибавили раствор эквимольных количеств карнозина, β -аланина или γ -аминомасляной кислоты (в случае II, III—L-гистидина или N^{im} -метил-L-гистидина) и триэтиламина в 5 мл воды и перемешивали 3 часа. Прибавили 40 мл воды, охладил льдом и подкислили 1 *n* HCl до pH 3—4. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из ацетонитрила (табл.).

Бензиловый эфир ди(2-хлорэтил)- β -аланил-L-гистидина (VII). К раствору 1,03 г (0,0048 моля) ди(2-хлорэтил)- β -аланина [8] и 1,17 г (0,0048 моля) бензилового эфира L-гистидина [9] в 10 мл абс. ТГФ прибавили 1 г (0,0048 моля) *N*, *N'*-дициклогексилкарбодимид в 5 мл ТГФ. На следующий день к смеси прибавили 2 капли ледяной уксусной кислоты и отфильтровали дициклогексилмочевину. Раствор упарили в вакууме ($<40^\circ$), бензольный раствор остатка промыли раствором соды, водой, высушили над сульфатом натрия. Оставшееся после отгонки бензола в вакууме маслообразное вещество при растирании абс. эфиром закристаллизовалось. Выход 1,1 г (52%), т. пл. 97—99°, R_f 0,61 (А).

Таблица

Пептиды N-ацетилсарколизина

Соединение	Название препарата	Выход, %	Т. пл., °C	R _f (Б)	Найдено, %				Вычислено, %			
					С	H	N	Cl	С	H	N	Cl
II	Ac-Sarc-β-Ala-OH	86	173—175	0,60	51,74	6,10	9,65	16,73	51,67	5,98	10,05	16,98
III	Ac-Sarc-γ-Abu-OH	75	110—112	0,71	53,18	6,30	9,89	16,70	52,77	6,25	9,72	16,43
IV	Ac-Sarc-β-Ala-L-His-OH*	65; 33	167—169	0,48	52,03	6,00	15,39	12,43	51,89	5,77	15,43	12,79
V	Ac-Sarc-β-Ala-N ^m -Me-L-His-OH	80	160—162	0,51	52,65	6,17	14,41	12,16	52,72	5,98	14,76	12,43
VI	Ac-Sarc-γ-Abu-L-His-OH	75	153—155	0,83	52,31	6,18	14,41	12,81	52,72	5,98	15,76	12,48

* При получении по схеме N-ацетилсарколизин-β-аланин + L-гистидин 65%, а N-ацетилсарколизин + карнитин 33%.

Найдено %: С 53,87; Н 6,16; Cl 15,72; N 12,08. $C_{20}H_{26}N_4O_3Cl_2$. Вычислено %: С 54,42; Н 5,89; Cl 16,09; N 11,89.

Бензиловый эфир ди(2-хлорэтил)-β-аланил-N^{1m}-метил-L-гистидина (IX). К раствору 0,5 г (0,00113 моля) VII в 10 мл плороформа при 0° и перемешивании прикапали 5 мл эфирного раствора diazometана (0,28 г, 0,0066 моля). После 3-часового перемешивания при комнатной температуре растворитель упарили под вакуумом. Остаток растирали абс. эфиром до получения порошка. Выход 0,5 г (96%), т. пл. 75—77°, R_f 0,65 (А). Найдено %: Cl 15,21. $C_{21}H_{28}N_4O_3O_2$. Вычислено %: Cl 15,60.

Дигидробромид ди(2-хлорэтил)-β-аланил-L-гистидина (VIII). Суспензию 0,5 г VII в 5 мл абс. диоксана, насыщенного сухим бромистым водородом, время от времени встряхивая, оставили при комнатной температуре на 3 часа, затем прибавили к ней 30 мл абс. эфира. Выпавшее маслообразное вещество растерли абс. эфиром до получения порошка. Выход 0,5 г (86%), т. пл. 222—224°, R_f 0,70 (Б). Найдено %: Br 30,78. $C_{13}H_{22}N_4O_3Br_2Cl_2$. Вычислено %: Br⁻ 31,30.

Дигидробромид ди(2-хлорэтил)-β-аланил-N^{1m}-метил-L-гистидина (X). Получен аналогично из 0,4 г IX и 4 мл насыщенного раствора бромистого водорода в абс. диоксане. Выход 0,4 г (87%), т. пл. 127—129°, R_f 0,63 (Б). Найдено %: Br⁻ 29,82. $C_{14}H_{24}N_4O_3Cl_2Br_2$. Вычислено %: Br⁻ 30,36.

ԱՄԻՆԱԲՐՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆԵՐ

XI. ՑԻՏՈՑՕՔՍԻԿ ԽՄՐԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ՕԼԻԳՈՊԵՊՏԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ց. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Լ. ՀԱՄԲՈՅԱՆ, Բ. Տ. ՂԱՐԻԲՋԱՆՅԱՆ Լ Ա. Ա. ՉԱՉՈՅԱՆ

Սինթեզված են կարնոզինի, անսերինի և հոմոկարնոզինի ածանցյալներ, որոնք մոլեկուլի N-ծայրում պարունակում են N-ացետիլսարկոզինի մնացորդ, ինչպես նաև կարնոզինի և անսերինի ածանցյալներ, որոնք վերջիններիս NH_2 խմբի փոխարեն պարունակում են բիս(2-քլորէթիլ)ամինային խումբ:

AMINO ACIDS AND PEPTIDES

X. SYNTHESIS OF SOME NATURAL OLIGOPEPTIDES CONTAINING CYTOTOXIC GROUPS

Ts. Ye. AGHAJANIAN, K. L. HAMBOYAN, B. T. GHARIBJANIAN
and A. A. CHACHOYAN

Derivatives of carnosine, anserine and homocarnosine containing a N-acetylsarcosine residue at the N-terminal, as well as those of carnosine and anserine have been synthesized containing a bis(2-chloroethyl)amino group instead of the NH_2 one.

Results of toxicity and antitumour activity studies are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. И. Шилейкене, А. Б. Паулюконис, В. С. Веса, Тр. АН Лит. ССР, Серия Б, 2(61), 93 (1970).
2. В. С. Веса, П. И. Шилейкене, Тр. АН Лит. ССР, Серия Б, 1(64), 145 (1971).
3. В. В. Баев, Л. Б. Радина, ЖОРХ, 9, 1305 (1973).
4. К. Н. Курдюмова, Н. М. Кашникова, Л. И. Смирнов, Л. П. Сушкина, Е. Н. Шкодинская, Тр. II всесоюзн. конф. по химиотерапии злокачественных опухолей, М.-К., 1974, стр. 20.
5. З. В. Пушкарёва, В. Н. Конюхов, Л. Б. Радина, Л. В. Алексеева, В. С. Мокрушина, Н. М. Хвороба, Л. Ф. Петрова, С. Л. Гурина, В. И. Нифонтов, Г. С. Сокович, Р. Х. Батулина, В. И. Офицеров, Т. Г. Кокшарова, Л. В. Крупнова, Т. А. Бандурина, Н. В. Малышева, Н. А. Плашкина, В. А. Третьяков, М. Н. Лабунец, Г. В. Андосова, Л. А. Пак, Г. П. Андронникова, С. А. Азева, С. Ф. Иаанова, Л. Б. Свалова, Г. М. Аношина, А. С. Бабырин, Тр. II всесоюзн. конф. по химиотерапии злокачественных опухолей, М.-К., 1974, стр. 61.
6. O. K. Behrens, V. du Vigneaud, J. Biol. Chem., 120, 517 (1937).
7. R. A. Turner, J. Am. Chem. Soc., 75, 2388 (1953).
8. M. Ishidate, J. Sakurai, I. Aiko, Chem. Pharm. Bull., 8, 732 (1960).
9. М. И. Дагене, Л. П. Растейкене, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1822.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ
 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ
 ГЛИКОЛЕЙ

В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, И. А. АСАТУРЯН и Г. М. ПОГОСЯН

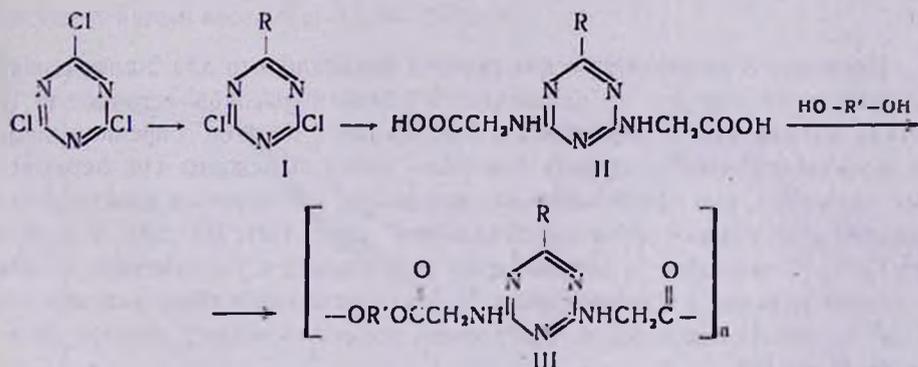
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XI 1975

Осуществлен синтез 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и проведена их поликонденсация с некоторыми гликолями.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 8.

В продолжение исследований в области синтеза полимеров, содержащих триазиновый цикл в основной цепи [1], нами получены новые производные диглицил-симм-триазина и синтезированы полиэферы на их основе по схеме



R = OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, N(C₆H₅)₂.

R' = (CH₂)₂, CH₂CH(CH₂)₂, CH₂CH(CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅O(CH₂)₂.

Синтез дикислот II осуществляли взаимодействием I с глицином по методу [1]. Их строение подтверждено данными элементного и опектрального анализов (табл. 1). Полученные дикислоты, содержащие в положении 2 триазинового цикла алкоксизаместители, не растворимы в обычных органических растворителях, растворимы в диметилформамиде (ДМФА). II, R = N(C₆H₅)₂ растворима в горячем диоксане и этаноле.

Взаимодействием II с различными гликолями в дитоллилметане получен ряд полиэфиров. Условия синтеза, выходы и некоторые свойства полиэфиров III приведены в табл. 2. Выходы растворимых полиэфиров не-

высокие (30—64%), но при более жестких условиях выходы полиэфиров увеличиваются, однако при этом получают нерастворимые и неплавкие полимеры. Т. пл. полученных полиэфиров лежат в интервале 200—290°.

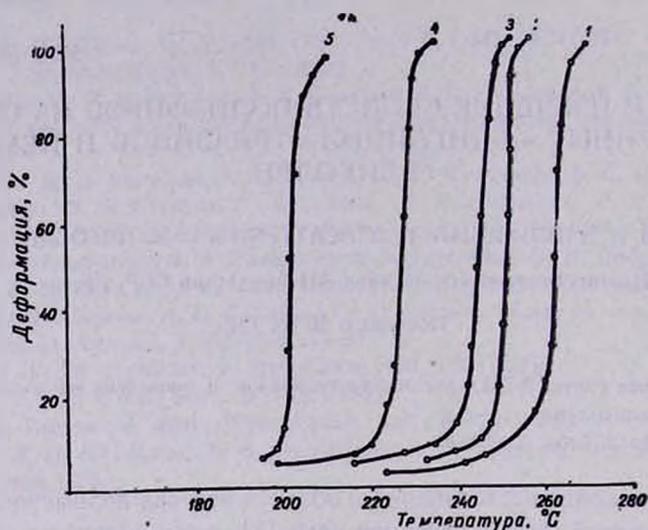


Рис. 1. Термомеханические свойства полиэфиров III, $R = OCH_3$, R' : 1 — $(CH_2)_2$, 2 — CH_2CH_2 , 3 — $CH_2CH(CH_2)_2$, 4 — $(CH_2)_4$, 5 — $(CH_2)_2O(CH_2)_2$

Изучение термомеханических свойств показало, что для 2-алкоксизамещенных полиэфиров не наблюдается области высокоэластичности. В случае полиэфиров, содержащих в положении 2 остаток дифениламина, на термомеханических кривых довольно четко выражены три переходных состояния, что обусловлено, по-видимому, внутренним пластифицирующим влиянием остатка дифениламина (рис. 1,2). Из табл. 2 видно, что $T_{п1}$ и $T_{с}$ полиэфиров закономерно понижаются с увеличением длины радикала гликоля в основной цепи. Для алкоксисодержащих полиэфиров $T_{с}$ и $T_{п1}$ имели очень близкие значения, что согласуется с литературными данными [2].

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) показал хорошую термоокислительную устойчивость полиэфиров. Так, до 300° они теряли на воздухе от 12 до 25% веса. Как видно из рис. 3, 4 и табл. 2, наибольшей термостойкостью обладает полиэфир, содержащий остаток дифениламина, причем термостойкость повышается с увеличением R и R' . Неплавкий и нерастворимый полимер с $R = OC_2H_5$ и $R' = (CH_2)_2$, полученный в более жестких условиях (24 часа при 180—260°), обладает несколько меньшей термостойкостью сравнительно с аналогичным растворимым полимером, полученным при 180—220° за 8,5 час. (рис. 4, кр. 3 и 4).

Полиэфиры, содержащие алкоксигруппу, хорошо растворяются в уксусной и муравьиной кислотах, плохо в обычных органических раство-

рителях. Полиэфиры с $R=N(C_6H_5)_2$ хорошо растворяются также в ДМФА и диоксане.

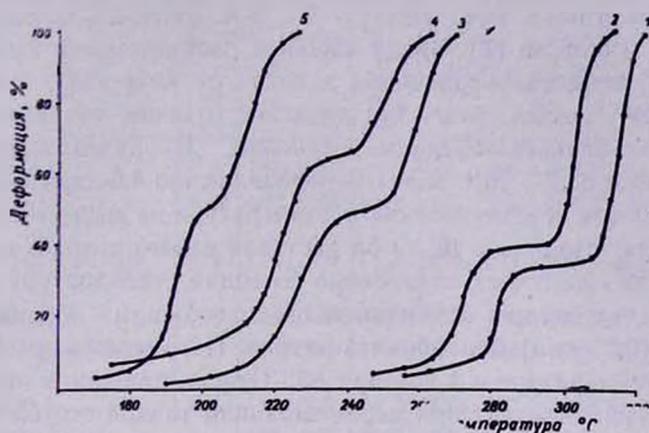


Рис. 2. Термомеханические свойства полиэфиров III, $R=N(C_6H_5)_2$, R' : 1 — $(CH_2)_2$, 2 — CH_3CHCH_3 , 3 — $CH_3CH(CH_2)_2$, 4 — $(CH_2)_4$, 5 — $(CH_2)_2O(CH_2)_2$.

Все полученные полимеры представляют собой темно-окрашенные (от коричневого до черного цвета) порошки и имеют небольшие значения характеристической вязкости ($[\eta]$) 0,067—0,143 дл/г и среднечисловой молекулярный вес (\bar{M}_n) 1360—2900.

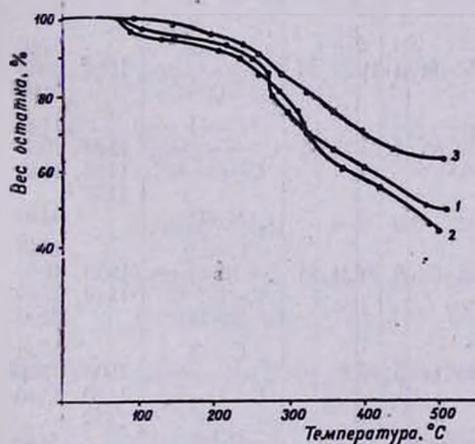


Рис. 3. Динамические термогравиметрические кривые полиэфиров III; $R=OCH_3$, R' : 1 — CH_3CHCH_3 , 2 — $(CH_2)_4$, 3 — $(CH_2)_2O(CH_2)_2$.

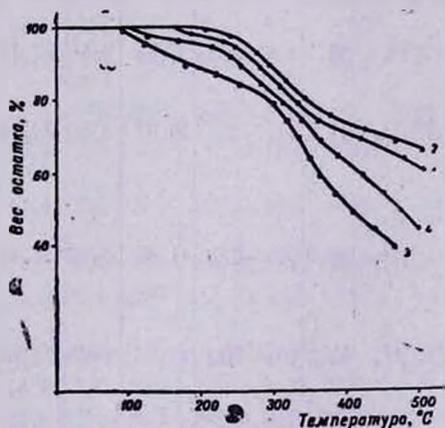


Рис. 4. Динамические термогравиметрические кривые полиэфиров III, $R'=(CH_2)_2$, R : 1 — OC_4H_9 , 2 — $N(C_6H_5)_2$, 3 — OC_2H_5 (нерастворимый), 4 — OC_2H_5 (растворимый).

Экспериментальная часть

Исходные 2-алкокси- и 2-дифениламино-4,6-дихлор-*s*-триазины (I) получали известными методами [3—6]. 2-Алкокси-4,6-диглицил-*s*-триазины (II) получали по [1]. Ввиду хорошей растворимости 2-пропокси- и 2-бутокси-4,6-диглицил-*s*-триазинов в воде от хлор-иона избавлялись многократным промыванием этих дикислот горячим метанолом.

2-Дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазин. К приготовленной при 0—2° суспензии 31,7 г (0,1 моля) 2-дифениламино-4,6-дихлор-*s*-триазина в 50 мл воды при перемешивании и температуре не выше 10° прижидали 15 г (0,2 моля) глицина в 40 мл 5*n* раствора едкого натра в воде. Смесь перемешивали еще 2 часа, постепенно повышая температуру до 80°, охладили и, не прекращая перемешивания, небольшими порциями прибавили 16,8 г (0,2 моля) бикарбоната натрия. Перемешивали 0,5 часа при комнатной температуре и 1 час при 80°. Отфильтровали в горячем виде и охлажденный фильтрат при перемешивании тонкой струей прилили к избытку 25% уксусной кислоты. Выпавшие белые хлопья дикислоты отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили при 100°. Выход, т. л., результаты элементного анализа и ИКС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства некоторых 2-R,4,6-диглицил-*s*-триазинов

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			И К С	
			C	H	N	C	H	N	группа	ν , cm^{-1}
OCH ₃	56,7	258—261	37,58	3,59	27,15	37,36	4,31	27,23	C=O C=N-сопр. C-O-C	1740 1580, 1600 1100
OC ₂ H ₅	41,2	221—223	39,67	4,89	23,08	39,85	4,83	25,82	C=O C=N-сопр. C-O-C	1740 1500, 1600 1120, 1140
									N-H	3430
OC ₃ H ₇	38,0	209—211	41,82	5,32	24,82	42,19	5,30	24,55	C=O C=N-сопр. C-O-C	1740 1550, 1600 1140, 1160
									N-H	3290
OC ₄ H ₉	33,5	199—202	43,86	6,03	23,70	44,14	5,72	23,40	C=O C=N-сопр. C-O-C	1740 1500, 1600 1120, 1140
									N-H	3440
N(C ₆ H ₅) ₂	66,0	216—217	57,69	5,03	21,21	57,86	4,60	21,31	C=O C=N-сопр. и фенол моно-фенил N-H	1740 1500, 1570 1590 700, 770 3340

Поликонденсация. Поликонденсацию дикислот II с гликолями (в эквимольных количествах) проводили в дитоллилметане (0,6 моль/л) при 180—256° в течение 8,5 час. в токе азота. Полученные полиэфиры очища-

Таблица 2

Некоторые свойства полиэфиров на основе 2-R-4,6-диглицил-*s*-триазинов и различных гликолей

R	R'	Условия опыта		Выход по- лимера, %	Т. пл. полиме- ра, °С	Тс поли- мера, °С	[η] полиме- ра, д/лг, 20°С	M _n	Потеря веса, % при 300°С
		τ**	t, °С						
ОСН ₂	(СН ₂) ₂	8,5	180—230	63,2	275—280	259	0,074	1503	—
	СН ₂ СНСН ₂	8,5	180—220	58,7	260—265	248	0,076	1543	25
	СН ₂ СН(СН ₂) ₂	8,5	180—220	38,9	250—255	237	0,067	1360	—
	(СН ₂) ₄	8,5	180—220	45,3	230—235	220	0,073	1482	23
	(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂	8,5	180—220	30,4	225—230	198	0,069	1400	17
ОС ₂ Н ₅	(СН ₂) ₂	8,5	180—220	64,2	260—270	256	0,071	1442	18
	СН ₂ СНСН ₂	8,5	180—220	50,6	230—245	228	0,080	1625	—
	СН ₂ СН(СН ₂) ₂	8,5	180—220	43,2	220—225	219	0,076	1543	—
	(СН ₂) ₄	8,5	180—230	63,6	210—220	—	0,078	1584	—
	(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂	8,5	180—220	46,3	205—220	—	0,077	1564	—
ОС ₃ Н ₇	(СН ₂) ₂	8,5	180—220	54,4	255—260	244	0,090	1828	—
	СН ₂ СНСН ₂	8,5	180—220	47,9	240—250	232	0,114	2315	—
	СН ₂ СН(СН ₂) ₂	8,5	180—220	39,6	230—250	221	0,083	1685	—
	(СН ₂) ₄	8,5	180—230	43,3	238—250	234	0,134	2710	—
	(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂	8,5	180—230	38,9	230—240	225	0,143	2904	—
ОС ₄ Н ₉	(СН ₂) ₂	8,5	180—220	57,9	250—255	230	0,083	1686	13
	СН ₂ СНСН ₂	8,5	180—220	46,3	255—265	—	0,118	2396	—
	СН ₂ СН(СН ₂) ₂	8,5	180—220	44,4	235—245	223	0,094	1909	—
	(СН ₂) ₄	8,5	180—230	41,9	230—235	220	0,101	2050	—
	(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂	8,5	180—220	31,5	220—230	—	0,112	2275	—
N(С ₆ Н ₅) ₂	(СН ₂) ₂	3,5	180—230	28,8	255—260	—	—	—	—
	(СН ₂) ₂	10,0	180—256	48,2	290—295	275	0,113*	2980	12
	СН ₂ СНСН ₂	10,0	180—256	45,8	285—290	262	0,089*	2345	—
	СН ₂ СН(СН ₂) ₂	11,0	180—242	31,2	270—280	212	0,063*	2187	—
	(СН ₂) ₄	11,0	180—242	46,2	260—270	203	0,091*	2400	—
	(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂	11,0	180—242	32,8	235—245	185	0,095*	2450	—

* [η] определяли в диметилформамидных растворах.

** τ — продолжительность синтеза, час.

ли по [1]. $T_{пл}$ полимеров определяли в капиллярах. T_c — на приборе Цетлина [7] экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс, при этом прилагаемая нагрузка была равной $0,34 \text{ кг/см}^2$. Измерение $[\eta]$ проводили в вискозиметре Уббелодде при 20° , для полиэфиров с $R = \text{алкокси}$ — в муравьинокислых, а с $R = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ — в диметилформамидных растворах. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе ($5^\circ/\text{мин}$). Из данных ДТГА и путем соответствующих вычислений построили кривые зависимости потери веса от температуры. \bar{M}_n полиэфиров, содержащих алкоксигруппу, вычисляли методом сравнения значений характеристических вязкостей [8]. Эталоном служил низкомолекулярный образец с $[\eta] = 0,031 \text{ дл/г}$ (в муравьиной кислоте) и $\bar{M}_n = 630$ (эбуллиоскопически в хлороформе). Среднечисловые молекулярные веса полиэфиров $R = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ благодаря их хорошей растворимости были определены в диоксане на эбуллиографе ЭП-68.

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱՍԾ 4,6-ԴԻԻԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ
ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Ի. Ա. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Իրականացված է 2-ալկոքսի- և 2-դիֆենիլամինո-4,6-դիգլիցիլ-S-տրի-ազինների սինթեզը, նպատակ ունենալով ստանալ չերմակայուն պոլիմերներ իրականացված է նշված միացությունների պոլիկոնդենսացիան էթիլեն-, 1,2-պրոպիլեն-, 1,3-բուտիլեն-, 1,4-բուտիլեն- և դիէթիլենգլիկոլների հետ: Յույց է տրված, որ պոլիմերային գլխավոր շղթայում գլիկոլի ռադիկալի մեծացումն օրինաչափորեն իջեցնում է պոլիէսթերների հալման և ապակեցման չերմաստիճանները:

SYNTHESIS OF SOME POLYESTERS ON THE BASIS OF
2-SUBSTITUTED 4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE GLYCOLS
AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

V. N. ZAPLISHNI, I. H. ASSATURIAN and G. M. POGHOSSIAN

Synthesis of 2-R-4,6-diglycyl-s-triazines and polycondensation of the latter with ethylene glycol, propylene glycol-1,2, butylene glycol-1,3, butylene glycol-1,4 and diethylene glycol has been carried out. The properties of the polyesters obtained were studied. It has been established that all polyesters are low molecular substances with good heat resistance and thermostability.

A regular lowering in the melting point and glass-transition temperatures was observed as the radicals in the main chain of the glycols were augmented.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 259 (1976).
2. Д. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 36.
3. J. R. Didley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, H. H. Dagfrid, J. H. Clarence, A. Pierrepont, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
4. Г. И. Браз, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
5. H. Коортман, J. H. Unlenbroek, H. H. Haeck, J. Daans, M. J. Koopmans, Rec. trav. chim., 78, 967 (1959).
6. Т. В. Дедериани, Д. Ф. Кутепов, Высокомолекулярное соединение, Б 11, 788 (1969).
7. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).
8. W. J. Bollet, H. R. Golden, J. Am. Chem. Soc., 76, 5418 (1954); C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957).

СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Р. А. ПЕТРОСЯН, К. А. ОРДУХАНЫАН и Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

Поступило 14 II 1975

ИК и УФ методами исследовано фотоокисление полихлоропрена в присутствии различных доз добавок алкилированного монофенола (инола). Экспериментально установлено наличие «критической» (1 вес. %) и оптимальной (1,5 вес. %) концентраций антиоксиданта в полихлоропрене. Показано, что в процессе облучения инол расходуется с одновременным накоплением продуктов его фотохимического превращения в области 260–350 мкм.

Рис. 3, библиограф. ссылок 3.

Одним из способов предотвращения окислительных процессов в синтетических каучуках и регулирования на этой основе физико-механических свойств изделий из них является введение в полимер специальных добавок-стабилизаторов.

Наиболее распространенными являются антиоксиданты фенольного и аминного типов, механизм ингибирования которых сводится к отрыву атома водорода от молекулы антиоксиданта перекисным радикалом



Однако многие из антиоксидантов в определенных условиях, особенно при высоких концентрациях, ускоряют деструкцию полимеров, сокращая тем самым сроки их службы. Из литературы [1] известно, что амины оказывают каталитический эффект в процессе окисления. Фенолы, в свою очередь, могут быть фотосенсибилизаторами окисления, либо они вообще не изменяют светостойкость полимера. Следовательно, при ингибировании фотоокислительной деструкции необходимо учитывать двойственный характер поведения антиоксидантов.

Настоящая работа посвящена этому вопросу и является продолжением начатых ранее исследований по испытанию светостойкости полихлоропрена в присутствии стабилизаторов различного химического строения [2].

В качестве стабилизирующей добавки используется алкилированный монофенол (инол) — кристаллический, бесцветный порошок без запаха с т. пл. 70°.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования получали методом эмульсионной полимеризации при 40° в атмосфере воздуха. Инициатор—персульфат калия, регулятор—трет. додецилмеркаптан, эмульгатор—алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Степень конверсии полимера составляла 65% ($M=250000$). Чистоту исходного хлоропрена контролировали хроматографически.

Антиоксидант—2,6-ди-трет. бутил-4-метилфенол, в количестве 0,5;1,0;1,5;2,0;3,0 вес. % к полимеру вводили в полимер при осаждении его в метиловом спирте. Для сравнения осаждали нестабилизированный образец.

Пленки толщиной 25—30 (± 5 мик) получали испарением 3% раствора полихлоропрена в тетрахлорметане. Закристаллизованные пленки облучали полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4. На образец падал свет мощностью 1,3 вт/см².

ИК спектры облученных образцов полихлоропрена снимали на двухлучевом спектрофотометре «Хильгер Н-800» со сменной призмой из $NaCl$ в области 3500—700 см⁻¹, а УФ спектры—на приборе СФ-4.

Результаты и их обсуждение

При исследовании фотоокисления полихлоропрена, как и при изучении зависимости относительной эффективности стабилизаторов от их конкретного химического строения для полимеров любого класса, мы использовали метод определения величины периода индукции поглощения кислорода [3].

В качестве индукционного периода принимали время, в течение которого оптическая плотность полосы поглощения кислородсодержащих групп в структуре облученного полихлоропрена достигает значения, равного 0,1. О ходе фотоокислительной деструкции судили по росту поглощения карбонильных групп (1720 см⁻¹).

Из рис. 1 видно, что при содержании ионола в полимере до 1 вес. % наблюдается незначительное увеличение периода индукции окисления от 5 для нестабилизированных образцов до 15 мин. у образцов полимера, содержащих 1 вес. % ионола. Период индукции резко возрастает при изменении дозы стабилизирующей добавки от 1,5 до 3,0 вес. %. причем скорость фотодеструкции полимеров, содержащих 2,0 и 3,0 вес. % антиоксиданта, а также величины периодов индукции, составляющие 100 мин., одинаковы. Стало быть область концентраций ионола в полихлоропрене от 1,5 до 3,0 вес. % является именно той, где существует оптимальная концентрация антиоксиданта, обеспечивающая максимальную эффективность стабилизации полихлоропрена.

Действительно, график зависимости периода индукции от концентрации антиоксиданта (рис. 2) показывает сложную взаимосвязь этих величин. Ниже «критической» концентрации (1 вес. % к полимеру) пе-

риод индукции мало изменяется по сравнению с неингибированным процессом. При концентрациях антиоксиданта, превышающих «критическую», величина периода индукции увеличивается, достигая предельного значения 100 мин. Оптимальная концентрация, как это следует из графика, соответствует дозе в 1,5 вес. %, и τ для этой концентрации равен 90 мин. Переход в область высоких концентраций не меняет величину τ и скорость деструкции. Примечателен тот факт, что при переходе от антиоксиданта 2246, использованного нами в работе [2], к ионолу величина оптимальной концентрации фенола в полихлоропрене сокращается до 1,5 вес. % вместо обычно употребляемой в 2 вес. %.

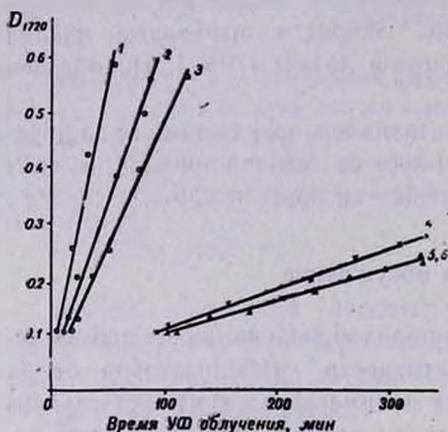


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} со временем УФ облучения: 1 — без стабилизатора, 2 — 0,5, 3 — 1,0, 4 — 1,5, 5 — 2,0, 6 — 3,0% ионола

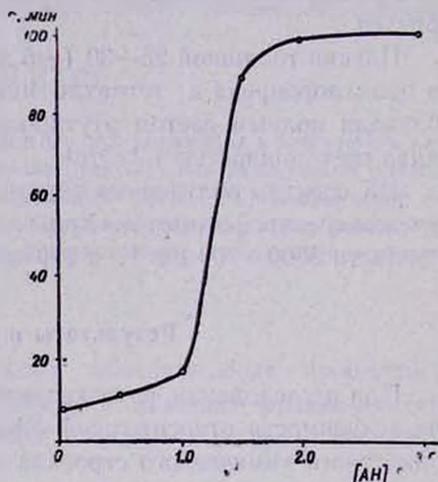


Рис. 2. Зависимость периода индукции τ от концентрации антиоксиданта.

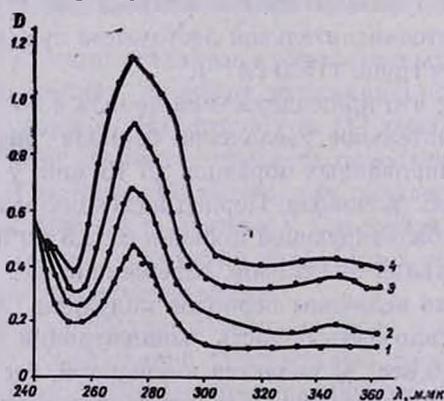


Рис. 3. УФ спектры поглощения пленки полихлоропрена, содержащей 3% ионола в ходе облучения: 1 — до облучения, 2 — 45, 3 — 105, 4 — 225 мин. облучения.

В ультрафиолетовой области электронных спектров ионола наблюдается сильная полоса поглощения с максимумом на $\lambda = 275 \text{ мкм}$ (рис.

3). В процессе облучения интенсивность поглощения в УФ области увеличивается. При этом антиоксидант расходуется с одновременным накоплением продуктов его превращения в области 260÷350 мкм.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения ионола для практической светостабилизации полихлоропрена. Причем при содержании в полимере до 1 вес. % ионол расходуется, не проявляя существенных антиокислительных свойств. Окислительная деструкция полимера, содержащего от 1,5 до 3 вес. % антиоксиданта, протекает при значительном количестве уже накопившихся продуктов его фотохимического превращения, приводящих к уменьшению скорости фотодеструкции (наклон кинетических кривых окисления 4,5,6 на рис. 1 к оси абсцисс).

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԼՈՒՍԱԿԱՅՈՒՆԱՑՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ինֆրակարմիր և ուլտրամանուշակագույն սպեկտրալ մեթոդների օգնությամբ ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի ֆոտոօքսիդացումն ալկիլացված մոնոֆենոլ-իոնոլի տարբեր քանակությունների առկայությամբ: Փորձնական ճանապարհով ցույց է տված հակաօքսիդանտի կրիտիկական (1,0 կշ.%) և օպտիմալ (1,5 կշ.%) կոնցենտրացիաների առկայությունը պոլիքլորոպրենում:

Ննթադրվում է, որ ճառագայթման ընթացքում իոնոլը փոխարկվում է իր լուսապաշտպան հատկություններ ունեցող ռեզոնանսային ձևերից որևէ մեկի:

ON THE LIGHT STABILIZATION OF POLYCHLOROPRENE

R. A. PETROSSIAN, K. A. ORDUKHANIAN and R. V. BAGHDASSARIAN

The photooxidation of polychloroprene in the presence of different quantities of alkylated monophenol-ionol has been studied by IR and UV spectral methods. The existance of critical (1,0% by weight) and optimal (1,5% by weight) concentrations of the antioxidant in polychloroprene has been established experimentally.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
2. Ր. Վ. Բագդասարյան, Կ. Ա. Ասլանյան, Ր. Ա. Պետրոսյան, Промышленности, синтетического каучука, Изд. ЦНИИТЭНефтехим, М., № 4, 13, 1972.
3. Մ. Բ. Нейман, В. Я. Ефремов, В. В. Розынов, Ю. Е. Виленц, Пласт. массы, № 9, 4, 1962.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ИЗОПРЕНА

В. А. ПЕТРОСЯН, Г. А. ГАБРИЕЛЯН и З. А. РОГОВИН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев,
 Кировакан

Московский текстильный институт

Поступило 31 VII 1975

Приводятся результаты исследований некоторых свойств волокнообразующих со-
 полимеров акрилонитрила и изопрена, полученных при определении их теплоты раство-
 рения и проведения дифференциального термического анализа.

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

Сополимеры диенов и акрилонитрила с преобладающим содержа-
 нием последнего ($>70\%$) не являются каучукоподобными и представля-
 ют значительный интерес для формования волокон и пленок [1, 2].

Однако в отличие от своих полимер-аналогов, содержащих наиболь-
 шее количество звеньев диенов, они до последнего времени не являлись
 объектами изучения физико-химических, физико-механических, термохи-
 мических, реологических и других свойств.

Нами синтезированы волокнообразующие сополимеры акрилонитри-
 ла (АН), содержащие до 20—30 мол. % изопрена [3], и доказана воз-
 можность получения волокон на их основе [2]. Однако для формования
 волокон с наилучшими физико-механическими свойствами необходимо
 изучение свойств этих сополимеров и их растворов.

Можно было предположить, что при сополимеризации АН произой-
 дет значительное нарушение регулярности строения полиакрилонитрила
 (ПАН), обуславливающее заметное изменение в плотности упаковки
 макромолекул сополимера по сравнению с ПАН. Для оценки этих изме-
 нений нами определялись интегральные теплоты растворения сополиме-
 ров АН, содержащих 4—21,5 мол. % изопрена (ИЗП).

Известно, что чем менее упорядочена структура полимера, тем выше
 при прочих равных условиях должно быть значение теплового эффекта
 вследствие меньшей затраты энергии на преодоление межмолекулярного
 взаимодействия в процессе растворения.

В качестве растворителя был выбран диметилформамид (ДМФ).
 Теплота растворения полиакрилонитрила, определенная при 50° состав-
 ляла 3,5 кал/г (рис. 1). Для сополимеров наблюдается четкая зависи-
 мость величин теплоты растворения от содержания ИЗП в сополимере.

По мере увеличения содержания звеньев изопрена в макромолекуле сополимера тепловой эффект растворения постепенно возрастает и для сополимера, содержащего 15 мол. % ИЗП, интегральная теплота растворения достигает 7,6 кал/г. Дальнейшее увеличение содержания звеньев изопрена в макромолекуле до 21,5 мол. % не приводит к изменению величины теплоты растворения сополимера. Это свидетельствует о том, что введение изопрена нарушает упорядоченность структуры и приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул сополимера по сравнению с полиакрилонитрилом. Однако из-за того, что полиизопрен и сополимеры АН с преобладающим содержанием ИЗП не растворимы в ДМФ ($Q=0$), дальнейшее увеличение содержания изопрена (более 21,5 мол. %) в макромолекуле должно вызвать постепенное снижение значения теплоты растворения сополимера в диметилформамиде.

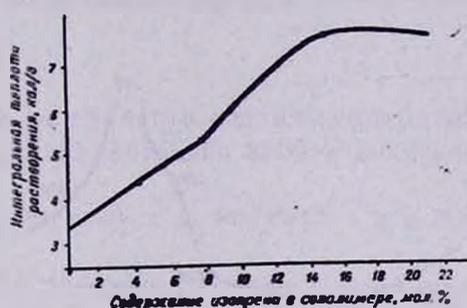


Рис. 1. Зависимость интегральных теплот растворения сополимеров АН от содержания изопрена.

О меньшей регулярности строения макромолекул сополимеров по сравнению с ПАН и уменьшении интенсивности межмолекулярных взаимодействий свидетельствуют и результаты их дифференциального термического анализа (рис. 2). Объектами исследования были выбраны сополимеры, содержащие 15 и 21,5 мол. % изопрена, а также полиакрилонитрил для сравнения.

В представленных на рис. 2 термограммах исследуемых образцов наблюдается ряд эндо- и экзотермических тепловых эффектов, соответствующих определенным физическим и химическим превращениям. Так, наблюдаемый на термограмме ПАН (кр. 1) небольшой эндотермический эффект ($\sim 95^\circ$) соответствует температуре его стеклования, а интенсивный экзотермический эффект (начало при $200\text{--}210^\circ$, максимум при $280\text{--}290^\circ$ и окончание при 320°) вызван внутримолекулярной циклизацией нитрильных групп полиакрилонитрила [4—6] с образованием длинных участков конденсированных нафтиридиновых колец.

Введение небольшого количества звеньев ИЗП в сополимер, как видно при сопоставлении дифференциально-термогравиметрических кривых сополимеров (кр. 2 и 3) и ПАН, недостаточно для коренных изменений в механизмах процессов, протекающих при нагревании. Их термограммы по характеру мало отличаются. Однако имеются и некоторые

различия, которые проявляются тем существеннее, чем выше содержание изопрена в макромолекуле сополимера. Так, наблюдаемый на термограмме ПАН небольшой эндотермический эффект, соответствующий точке стеклования, на термограмме сополимера, содержащего 15 мол. % изопрена (кр. 2), смещается до 78° . Это объясняется нарушением регулярности строения макромолекул сополимеров по сравнению с ПАН и соответственно менее интенсивным межмолекулярным взаимодействием. В отличие от полиакрилонитрила для сополимера при температуре 140° наблюдается протекание небольшого экзотермического процесса, связанного с сшиванием макромолекул сополимеров за счет ненасыщенных связей звеньев изопрена (сополимеры после нагревания при 140° теряют растворимость). Интенсивный экзотермический эффект, обусловленный циклизацией нитрильных групп, начинающийся при 205° и заканчивающийся при 300° , сопровождается сравнительно меньшим тепловым эффектом.

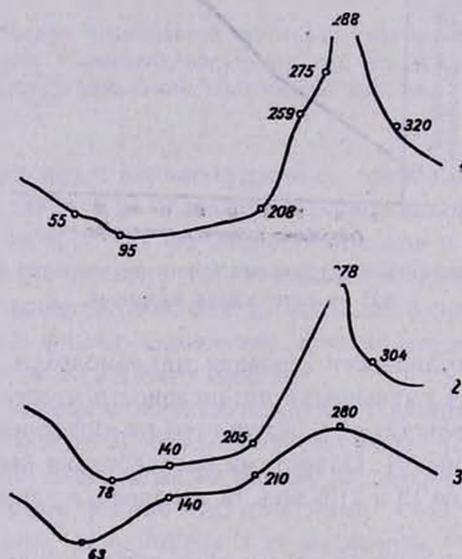


Рис. 2. Термограммы дифференциального термического анализа ПАН (1) и сополимеров АН, содержащих 15 (2) и 21,5 мол. % (3) ИЗП.

Наиболее существенно отличается термограмма сополимера, содержащего 21,5 мол. % ИЗП (кр. 3, рис. 2). Температура стеклования понижается до 63° , а появившийся уже при содержании в макромолекуле сополимера 15 мол. % ИЗП изотермический эффект при 140° становится значительным. Одновременно значительно уменьшается характерный для ПАН экзотермический эффект при 280° , обусловленный циклизацией.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что увеличение количества ИЗП в составе сополимера оказывает существенное влияние на процесс циклизации ПАН. Очевидно, наличие небольшого количества (15—20 мол. %) изопрена нарушает регулярность строения макромоле-

кул полиакрилонитрила и соответственно затрудняет внутримолекулярную циклизацию нитрильных групп с образованием длинных участков конденсированных нафтиридиновых колец.

Экспериментальная часть

Определение интегральной теплоты растворения. Измерения проводились на изотермическом калориметре по способу [7] при 50°. Точность метода $\pm 0,5$ кал/г. В качестве растворителя был выбран диметилформамид.

Дифференциальный термический анализ сополимеров. Термограммы снимали на пирометре Курнакова ФПД-59 в области температур 20--350°. Скорость нагрева образцов—5°/мин. В качестве эталонного вещества применяли прокаленную окись алюминия.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԹԵԼ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ա. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ Է Զ. Ա. ՌՈԳՈՎԻՆ

Ակրիլոնիտրիլի և իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի և լուծելիության ինտենզիվ շերմոլիզիան որոշման արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված, որ իզոպրենային օղակների մուտքը պոլիակրիլոնիտրիլի մակրոմոլեկուլ առաջացնում է ստրուկտուրային որոշակի փոփոխություններ, որի հետևանքով թուլանում է մոլեկուլների դասավորվածության խտությունը, ցածրանում է ապակեցման շերմաստիճանը և դժվարանում է նիտրիլային խմբերի ներմոլեկուլային ցիկլացումը՝ կոնդենսացված նաֆտիրիդինային օղակների երկար շղթաների զոյացմամբ:

INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF FIBRE-FORMING COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND ISOPRENE

V. A. PETROSSIAN, G. A. GABRIELIAN and Z. A. ROGOVIN

The results of investigation of some properties of fibre-forming copolymers of acrylonitrile and isoprene obtained during determination of their dissolution rates and by differential thermal analyses are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 2745822/1956.
2. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Хим волокна, № 1, 68, (1972).

3. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Роговин. Авт. свид. СССР 351860. Бюлл. изобр. № 28, 1972 г.
4. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189 (1962).
5. T. Takata, A. Hiroi, J. Polymer Sci., A2, 1567 (1964).
6. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, В. А. Петросян, Высокомолекуляр. соед., 12А, 171 (1970).
7. С. И. Меерсон, Практикум по физической химии, Изд. МТИ, М., 1962. стр. 32.

УДК 677.46.021.312

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ИЗОПРЕНА

В. А. ПЕТРОСЯН, В. Г. КУЛИЧИХИН и Г. А. ГАБРИЕЛЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных клеев, Кировакан
 Московский текстильный институт

Поступило 21 VII 1975

Приводятся реологические характеристики концентрированных растворов волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, содержащих до 15 мол. % изопрена.

Рис. 5, табл. 3, библиографический список 4.

Ранее нами синтезированы волокнообразующие сополимеры акрилонитрила (АН) и изопрена (ИЗП) [1,2] и доказана возможность формирования волокон на их основе [3]. Однако для получения волокон с наилучшими физико-механическими свойствами важно изучение реологических свойств концентрированных растворов синтезированных волокнообразующих сополимеров.

В статье приводятся результаты изучения влияния состава, молекулярного веса и концентрации на процесс течения растворов сополимеров.

Характеристика исследуемых образцов приведена в табл. 1.

Исследование реологических свойств растворов проводилось на вискозиметре Геплера [4].

Таблица 1

Характеристика образцов сополимеров, применяемых при исследовании реологических свойств растворов

Содержание ИЗП в составе сополимера, мол. %	Удельная вязкость 0,5% раствора при 25°	Мол. вес., определяемый осмометрическим методом, \bar{M}_n
0 (ПАН)	2,20	—
4	2,20	—
6	3,31	176000
6	2,88	—
6	2,30	112000
8,5	1,90	94000
15	1,70	—

В исследуемых диапазонах напряжений сдвига концентрированные растворы сополимеров ведут себя как типичные неньютоновские жидкости, для которых тангенс угла наклона (n) кривых течения (рис. 1), характеризующий степень отклонения режима течения от ньютоновской жидкости, больше 1 (табл. 2). Следует отметить, что растворы полиакрилонитрила в большей степени отклоняются от ньютоновских жидкостей ($n=1,5$), чем растворы сополимеров ($n=1,1-1,3$).

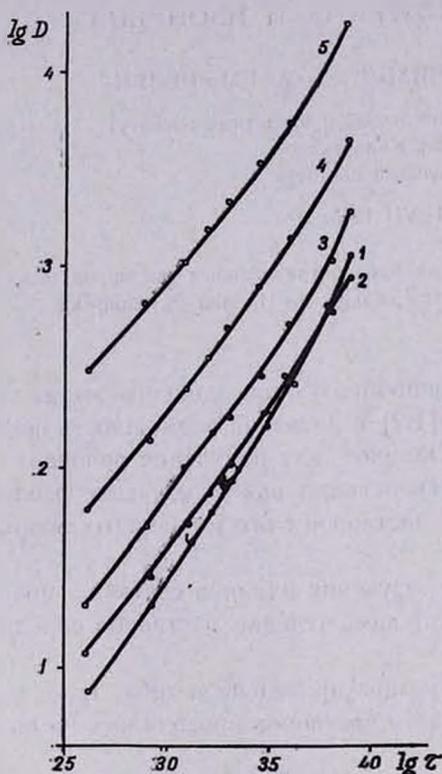


Рис. 1. Кривые течения 12% растворов ПАН (1) и сополимеров АН, содержащих 4 (2); 6 (3); 8,5 (4) и 15 (5) мол. % ИЗП.

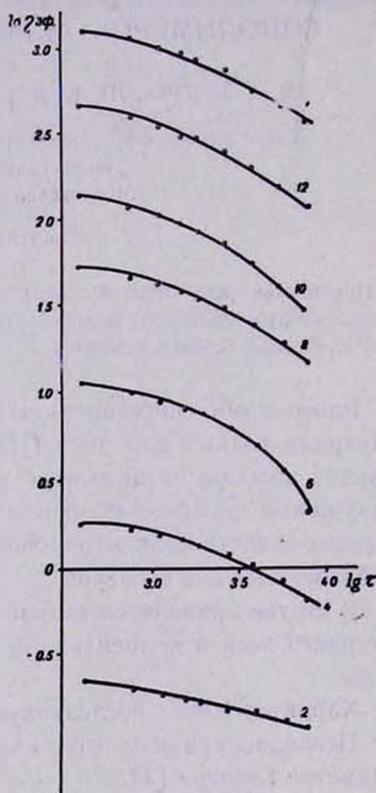


Рис. 2. Зависимость $\ln \eta_{\text{эф}}$ эффективной вязкости растворов различных концентраций сополимера АН, содержащего 6 мол. % ИЗП, от напряжения сдвига. Цифры у кривых показывают концентрацию растворов.

Увеличение содержания звеньев изопрена в макромолекуле приводит к значительному снижению значения эффективной вязкости концентрированных растворов сополимеров. Так например, при увеличении содержания звеньев ИЗП в макромолекуле сополимера от 4 до 8,5 мол. % эффективная вязкость растворов уменьшается более чем в 3,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания ИЗП от 8,5 до 15 мол. % приводит к еще большему снижению эффективной вязкости (~ 5 раз). Такое снижение не может быть обусловлено разностью в удельных вязкостях. Этот

факт, по-видимому, объясняется различной прочностью структурой сетки полимеров в растворе. Известно, что межмолекулярные связи в полиакриле обусловлены присутствием нитрильных групп. Частичная замена звеньев АН звеньями изопрена, не содержащими полярных функциональных групп, приводит к повышению гибкости макромолекул и ослаблению межмолекулярных связей, вследствие чего снижается эффективная вязкость растворов сополимеров.

Таблица 2

Показатели реологических свойств растворов ПАН и сополимеров АН и ИЗП

Содержание ИЗП в составе сополимера, мол. %	Удельная вязкость 0,5% раствора при 25°	Эффективная вязкость, пуазы	Тангенс угла наклона кривых течения, (η)
0 (ПАН)	2,2	1380,0	1,5
4	2,2	576,7	1,3
6	2,3	468,4	1,3
8,5	1,9	163,7	1,2
15	1,7	34,3	1,1

* Напряжение сдвига 778,2 дин/см^2 , концентрация полимера в растворе 12%.

Типичная зависимость вязкости растворов различных концентраций сополимеров АН, содержащих 6 мол. % звеньев ИЗП, от напряжения сдвига приведена на рис. 2. Все исследуемые растворы являются вязкими структурированными жидкостями.

Полулогарифмическая концентрационная зависимость эффективной вязкости, определенная при минимальном значении напряжения сдвига (778,2 дин/см^2), имеет криволинейный характер.

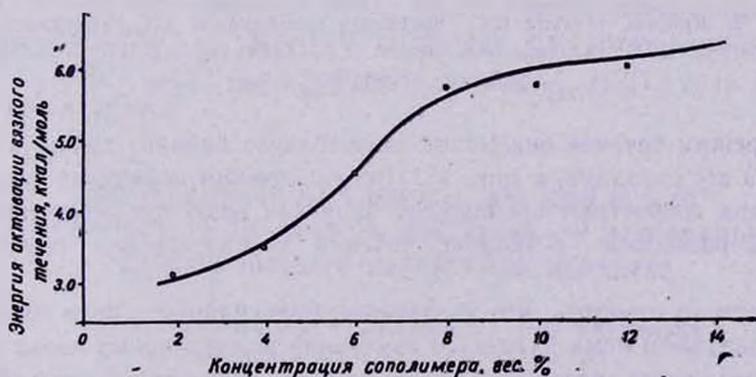


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения от концентрации растворов сополимера АН, содержащего 5 мол. % ИЗП.

На основании экспериментальных данных была определена «кажущаяся» энергия активации вязкого течения ($E_{\text{вкт.}}$) растворов сополимера, содержащего 6 мол. % ИЗП различных концентраций (2—14%);

(рис. 3). Энергии активации рассчитывались по уравнению Аррениуса при напряжении сдвига $778,2 \text{ дин/см}^2$.

С увеличением концентрации сополимера в растворе величина $E_{\text{акт.}}$ возрастает от 3,5 (при $c=2\%$) до 6 ккал/моль (при $c=8\%$) и практически не изменяется при дальнейшем повышении концентрации до 14% ($E_{\text{акт.}} = 6,3 \text{ ккал/моль}$). Такое «насыщение» энергии активации вязкого течения указывает на образование определенных структурных единиц при концентрации 8%. И действительно, при формовании из 8% растворов уже получают волокна с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

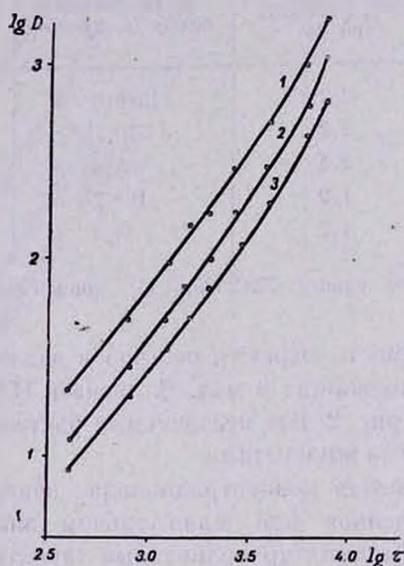


Рис. 4. Кривые течения 12% растворов сополимеров АН, содержащих 6 мол. % ИЗП, различных мол. весов: 1 — 112000 ($\eta_{\text{уд.}} = 2,2$), 2 — 112000 ($\eta_{\text{уд.}} = 2,88$), 3 — 176000 ($\eta_{\text{уд.}} = 3,31$).

На режим течения оказывает значительное влияние также и молекулярный вес сополимера (рис. 4). При увеличении молекулярного веса сополимера возрастают абсолютные значения вязкости эквипонцентрированных растворов и скорость течения соответственно изменяется (табл. 3).

Интересно отметить, что увеличение молекулярного веса сополимера в исследуемом нами интервале изменений молекулярных весов не вызывает увеличения значений тангенса наклона угла кривых течений (рис. 4, табл. 3), т. е. не меняется степень структурирования.

Для практических целей часто бывает важно оценить изменение эффективной вязкости концентрированных растворов полимера в зависимости от удельной вязкости. Зависимость эффективной вязкости от удельной в двойных логарифмических координатах для 12% растворов сополимеров АН, содержащих 6 мол. % изопрена, приведена на рис. 5.

Таблица 3

Зависимость показателей реологических свойств растворов сополимера АН, содержащего 6 мол. % ИЗП, от молекулярного веса. Напряжение сдвига—778,2 дин/см^2 , концентрация растворов 12%

Уд. вязкость 0,5% раствора при 25°	Моля. вес, определенный осмометрическим методом	Эффективная вязкость, пуазы	Тангенс угла наклона кривых течения (n)
2,30	112000	458,4	1,3
2,85	—	839,4	1,3
3,31	176000	1127,5	1,3

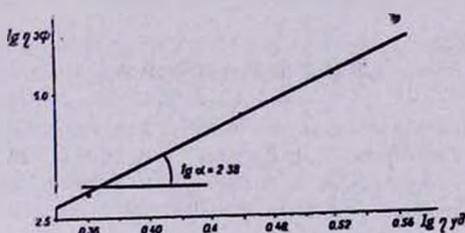


Рис. 5. Логарифмическая зависимость эффективной вязкости 10% раствора сополимера АН, содержащего 6 мол. % ИЗП при напряжении сдвига 778,2 дин/см^2 (25°С), от удельной вязкости.

Зависимость $\eta_{эф} = f(\eta_{уд})$, исходя из рис. 5, аналитически описывается степенной функцией

$$\eta_{эф} = 66,07 \cdot \eta_{уд}^{2,38}$$

где 2,38 — тангенс наклона угла, 66,07 — антилогарифм отсекаемой части по оси ($\lg \eta_{эф}$), которая позволяет рассчитать вязкость 12% раствора сополимера, содержащего 6 мол. % ИЗП, зная значение удельной вязкости.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԹԵԼ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱԿ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ ՌԵՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԿՈՒԼԻՉԻԿԻ և Հ. Ա. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ

Ակրիլոնիտրիլի և իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների կոնցենտրիկ լուծույթների ռեոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությամբ ցույց է տրված, որ վերջիններս համեմատաբար ավելի քիչ են տարբերվում նյութային հեղուկներից, քան պոլիակրիլոնիտրիլի համապատասխան լուծույթները: Այս սոպոլիմերներից բավարար ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով թելեր կարելի է ձգել սկսած 8%-անոց կոնցենտրացիայի լուծույթներից:

Ուսումնասիրությունների արդյունքների հիման վրա դուրս է բերված էֆեկտիվ և տեսակարար մածուցիկությունների կապը՝ $\eta_{sp} = 66,07 \cdot (\eta_{sp})^{2,38}$:

STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF FIBRE-FORMING COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND ISOPRENE

V. A. PETROSSIAN, V. G. CULICHIKHIN and H. A. GABRIELIAN

Rheological characteristics of concentrated solutions of fibre-forming copolymers of acrylonitrile containing up to 15 mol. % isoprene are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Рогович, Авт. свид. СССР № 351860. 29.
2. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Рогович, Арм. хим. ж., 29, 516 (1976).
3. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Рогович, Хим. волокна, № 1, 68 (172).
4. F. Hoppler, Rheoviskometer, Pat. DDR 210/1956.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.833+547.745

РЕАКЦИЯ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С
 ИМИДОМ И N-АРИЛИМИДАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Д. ХАЧИКЯН и К. К. ЛУЛУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1975

Показано, что при взаимодействии 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с ими-
 дом и N-арилимидами малеиновой кислоты образуются амиды 1-замещенных 5,6-дигид-
 робенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксумных кислот.

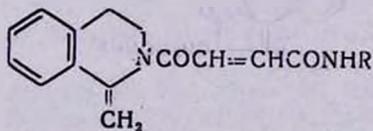
Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В продолжение работы по изучению реакции 1-метил-3,4-дигидро-
 изохинолина и его производных с ангидридами непредельных дикарбоно-
 вых кислот [1] исследовано их взаимодействие с ими́дом и N-арилими-
 дами малеиновой кислоты.

Квантово-химические расчеты, осуществленные Гамбарян и Чурки-
 ной, показали, что порядки π -связей в малеиновом ангидриде и малеи-
 миде мало отличаются. Ввиду p - π сопряжения карбонильных групп с
 атомами кислорода и азота электрофильная активность карбонильных
 групп несколько снижена по сравнению с l -хиноном, на углеродных ато-
 мах этиленовой связи сосредоточен значительный по величине положи-
 тельный заряд.

Согласно литературным данным, некоторые гетероциклические
 имины, содержащие α -метильную группу реагируют по двойной
 связи N-фенилимида малеиновой кислоты с образованием продуктов ми-
 хаэлевской конденсации [2].

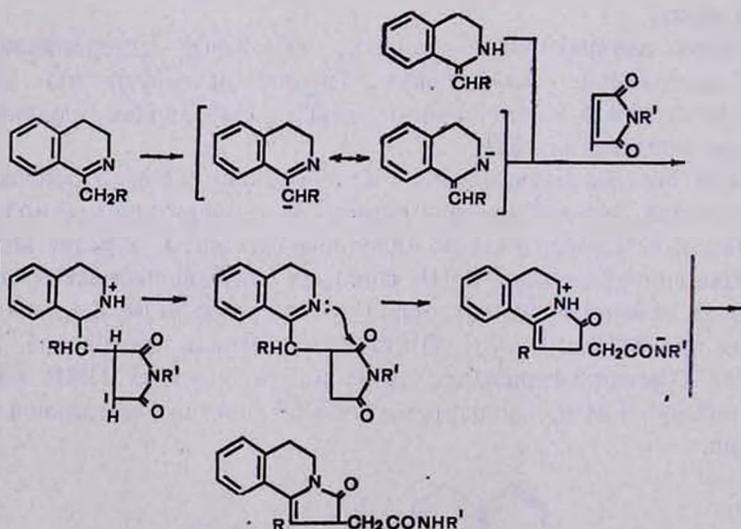
Опыты, поставленные нами с 1-замещенными 3,4-дигидроизохиноли-
 нами, показали, что они уже при комнатной температуре взаимодейству-
 ют с ими́дом и N-арилимидами малеиновой кислоты, образуя вещества,
 не дающие гидрохлоридов. В ИК спектрах синтезированных соединений
 отсутствует экзометиленовая группа N-ацилированного 3,4-дигидроизо-
 хинолина при 900 см^{-1} [3]. Отсутствие сигнала метильной группы
 исходного 1-метил-3,4-дигидроизохинолина в спектрах ПМР конечных
 соединений при 2,24 м. д. свидетельствует об участии 1-метильной группы
 в реакции.



Данные масс-спектрального анализа показали образование аддуктов 1:1. В ИК спектрах синтезированных соединений отсутствуют полосы поглощения, характерные для имидов янтарной кислоты, имеются полосы поглощения при $1670-1690 \text{ см}^{-1}$. Образование амидов 1-замещенных 5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусных кислот можно представить по схеме, включающей нуклеофильное присоединение 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов по двойной связи имида малеиновой кислоты с промежуточным образованием соответствующих имидов янтарной кислоты, которые далее подвергаются внутримолекулярной циклизации.

Ранее мы предполагали, что 1-замещенные 3,4-дигидроизохинолины реагируют с ангидридами неопределенных дикарбоновых кислот исключительно в енаминной форме [1]. Однако изучение спектров ПМР 1-метил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина, снятых при $+34^\circ$ и -20° в CCl_4 , показало, что вторичного енамина в таутомерной смеси нет, либо он присутствует в незначительных количествах [4]. Поскольку, согласно литературным данным [5], при растворении нециклических аминов в полярных растворителях через некоторое время можно наблюдать изомеризацию их в енамины, 1-метил-3,4-дигидроизохинолин был растворен в ДМСО (d_6) и сразу же был снят ПМР спектр, в котором, как и в растворе CCl_4 , енамин не был обнаружен. Далее в течение 10 дней не было обнаружено изменений в спектрах, снятых при $-20, 34, 80, 100$ и 130° .

Исходя из этих данных можно думать, что реакции 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с электрофильными олефинами могут идти по схеме, включающей образование мезомерно-стабилизированного аниона под действием основного катализатора, роль которого выполняет сам имин [6].



Экспериментальная часть

Молекулярный вес определен на масс-спектрометре МХ-1303. ИК спектры получены на спектрометре UR-10 (вазелин. масло). Спектр ПМР соединения ($R=H$, $R'=H$) снят на приборе «Varian-60» (пиридин, ТМС).

Амиды 1-замещенных-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусных кислот. К 0,01 моля 1-замещенного 3,4-дигидроизохинолина, растворенного в 10 мл сухого эфира, добавлено 0,01 моля имида или N-арилимида малеиновой кислоты; с образовавшегося при 3-дневном стоянии маслообразного слоя слит эфирный раствор. К остатку добавлено 10 мл сухого этилового спирта. При растирании образовались белые кристаллы, очищенные кипячением с метанолом или этанолом, либо перекристаллизацией из растворителей, указанных в таблице. ИК спектры, cm^{-1} : C=O (амидн.) 1670—1690.

Таблица

Амиды 1-замещенных-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусных кислот

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	C ₆ H ₅	31	198—200 (метанол)	75,6	4,8	8,5	75,5	5,7	8,8
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	25	183 (спирт)	79,1	5,8	7,2	79,2	5,6	7,1
COOCH ₃	C ₆ H ₅	34	161 (спирт)	70,2	5,2	7,1	70,2	5,3	7,4
CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₅	38	153 (спирт—эфир)	74,5	5,9	11,2	74,4	5,7	11,3
H*	H	39	88 (спирт)	69,8	5,0	11,6	70,0	5,0	11,7
C ₆ H ₅	H	41	112—115 (водн. спирт)	75,2	5,7	8,8	75,4	5,7	8,9
CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₄ OCH ₃	29	112 (метанол)	71,5	5,6	10,6	71,8	5,8	10,5
CH ₂ CH ₂ CN**	H	30	142 (спирт)	69,2	5,5	14,0	69,1	5,8	14,2

* Найдено M⁺ 242, m/e 198, 184. Вычислено M 242.

** Найдено M⁺ 295, m/e 279, 251, 237, 183. Вычислено M 295.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, А. О. Нишанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
2. C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, J. Chem. Soc., 1962, 3037.
3. A. Brossi, J. Warsch, O. Schnieder, Chimia, 12, 114 (1958).
4. Л. А. Нерсисян, Автореферат канд. дисс., Ереван, 1970
5. H. Ahlbrecht, Tetrah. Lett., 1968, 4421, H. Ahlbrecht, J. Blecher, F. Krohnke, Tetrah. Lett., 1969, 439.
6. Д. Крам, Основы химии карбапенонов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 72.
А. И. Шатенштейн, Е. Н. Звягинцева, ДАН СССР, 117, 852 (1957).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ НАТРИЯ ИЗ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА КРИСТАЛЛАМИ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА ЛИТИЯ

М. А. БАЛАЯН, С. Г. БАБАЯН и А. М. АРУТЮНЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 30 VII 1975

Исследована кинетика сорбции микроколичеств натрия из насыщенного раствора ($\text{pH } 12,3$, $t=20$ и 50°) кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что сорбционная способность твердой фазы и время установления равновесия уменьшаются с повышением температуры.

Изучено влияние начальной концентрации примеси натрия на кинетику сорбции ($t=20^\circ$, $12,4 \leq \text{pH} \leq 12,9$). Показано, что сорбционная способность кристаллов $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находится в обратной зависимости от концентрации микрокомпонента в растворе.

Рис. 3. библиографические ссылки 3.

Исследование сорбционных свойств гидрометасиликата лития, а также поведения и физико-химических свойств элементов в микро- и макроколичествах на границе раздела фаз в зависимости от феноменологических факторов позволит получить необходимую и достоверную информацию для направленного получения новых ионных сорбентов и многокомпонентного сырья, используемого в производстве некоторых специальных видов стекол.

Настоящая работа посвящена выяснению характера зависимости сорбции микропримеси от ее исходной концентрации и температуры.

Кинетику сорбции натрия кристаллами гидрометасиликата лития исследовали по методике, описанной в [1], с помощью радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} ($t=20$ и 30°). Насыщенный раствор Li_2SiO_3 готовили путем частичного растворения избыточного количества твердой фазы (1 г) в дистиллированной воде ($V=100$ мл, время $\tau=13$ ч). В отдельной серии опытов исследовали сорбцию натрия кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от исходной концентрации примеси. Заданная концентрация натрия C_{NaP} в растворе достигалась путем растворения в насыщенном растворе Li_2SiO_3 карбоната натрия ($0,5 \leq C_{\text{NaP}} \leq 6,0$ г, $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ мл раствора). Вследствие незначительного увеличения растворимости $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в карбонатной среде гетерогенная система при температуре опыта интенсивно перемешивалась ($n=1000$ об/мин) 5 час., до полного насыщения.

Как видно из рис. 1, увеличение температуры на 10° приводит к заметному уменьшению сорбционной способности твердой фазы

($X_{\tau=20} \approx 35,5\%$, $X_{\tau=30} \approx 28,1\%$), а также к сокращению времени установления равновесия.

Квазипериодический характер функции $X_{\tau} = F(\tau)$ хорошо описывается уравнением, приведенным в работе [2], что позволило выявить истинный вид кинетической кривой (рис. 1, пунктирная линия).

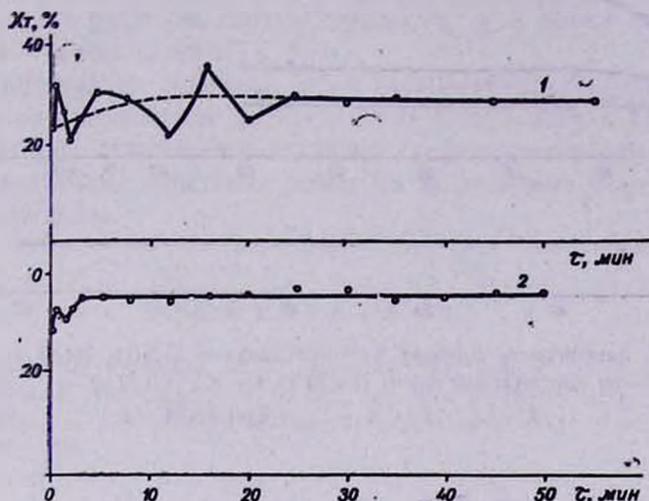


Рис. 1. Зависимость сорбции Na^{22} кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от времени τ : 1 — $t=30$, 2 — $t=20^\circ$.

Кривые, представленные на рис. 1, обрабатывали с помощью кинетического уравнения мономолекулярной реакции [3]

$$X_{\tau} = K_1 X_0 / K_1 + K_2 [1 - \exp - (K_1 + K_2) \tau] \quad (1)$$

где X_{τ} — количество сорбируемого иона в твердой фазе в момент времени τ , %; X_0 — общее количество сорбируемого иона в насыщенном растворе при $\tau=0$; K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

С помощью значений $X_{\tau \infty}$ и K_1 по формуле $X_{\tau \infty} = K_1 X_p$ было оценено среднее время пребывания ионов натрия в сорбированном состоянии, τ_c ($\tau_{c20} \approx 9,5$ мин, $\tau_{c30} \approx 3,2$ мин). Значения τ_c , а также энергия активации ($E=17,6$ ккал/моль) свидетельствуют о возможном физическом характере процесса. Количественная оценка предельной емкости поверхностного слоя кристаллов $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($S_p = 7,0 \cdot 10^4$ см²/г) относительно ионов Na показала, что при наличии на поверхности $N_{\text{Li}} = 6,0 \cdot 10^{19}$ ионов Li/г $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ только часть их замещается на натрий ($N_{\text{Na}20} \approx 4,8 \cdot 10^4$, $N_{\text{Na}30} \approx 3,8 \cdot 10^4$ ионов Na/г $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Большое значение отношения $N_{\text{Li}}/N_{\text{Na}}$ может быть обусловлено наличием небольшого числа вакансий, не локально расположенных на поверхности. Присутствие в равновесном растворе Li_2SiO_3 переменных количеств Na_2CO_3 существенно изменяет сорбционную способность мик-

ропримеси натрия и время достижения динамического равновесия в системе (рис. 2).

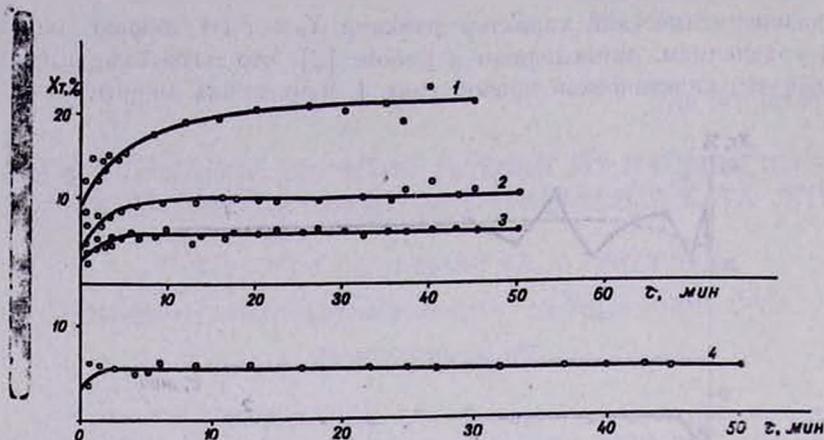


Рис. 2. Зависимость сорбции Na^{23} кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от времени τ — из карбонатной среды ($t=20^\circ$): 1 — $C_{\text{Na}}=0,22$, 2 — $C_{\text{Na}}=0,65$, 3 — $C_{\text{Na}}=1,74$, 4 — $C_{\text{Na}}=2,60$ г/100 мл.

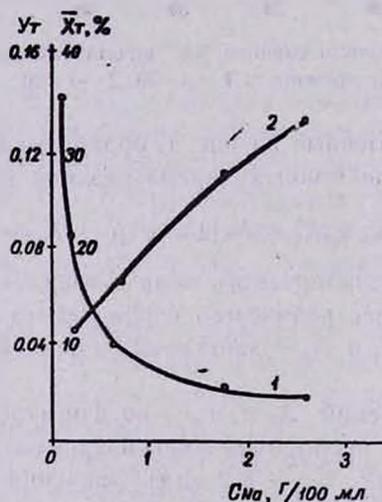


Рис. 3. Зависимость относительного \bar{X}_T (кр. 1) и абсолютного Y_T (кр. 2) количества натрия в твердой фазе $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от его исходной концентрации в насыщенном растворе Li_2SiO_3 ($t=20^\circ$).

Как видно из рис. 3, при увеличении концентрации ионов натрия в насыщенном растворе Li_2SiO_3 относительное количество примеси в твердой фазе (X_T) уменьшается, что может быть связано с насыщением емкости сорбента ионами натрия и уменьшением активных центров поверхности, в то время как абсолютное количество натрия (Y) в твердой фазе растет.

С помощью значения X_T подсчитали коэффициент распределения D Na^{22} между насыщенным раствором и твердой фазой макрокомпонента по формуле

$$D = X_T \cdot V / X_p \cdot m \quad (2)$$

где X_T и X_p — количества радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} в твердой фазе и в растворе, соответственно, %; V — объем насыщенного раствора; m — масса осадка.

Экспериментально показано, что с увеличением концентрации иона Na в растворе коэффициент распределения D для натрия уменьшается более чем в 5 раз. Уменьшение величины D также может быть обусловлено конкурирующим действием ионов Na за активные участки поверхности твердой фазы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 2, 81 (1968).
2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, Арм. хим. ж., 25, 9 (1972).
3. Н. М. Рогидин, Э. Н. Рогидина, Последовательные химические реакции, Изд. АН СССР, М., 1960.

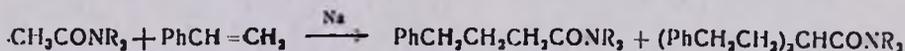
АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИАЛКИЛАЦЕТАМИДОВ СТИРОЛОМ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

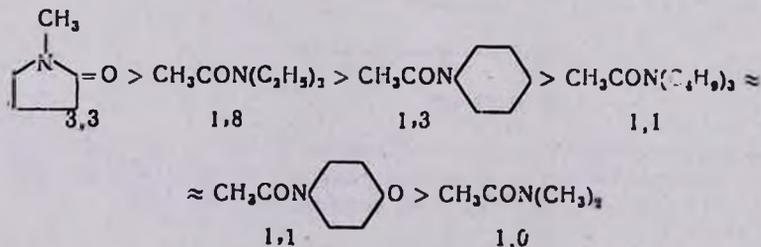
Поступило 1 XII 1975

В продолжение исследований по алкилированию N,N-диэтилацетамида (V) и N-метилпирролидона (VI) олефинами [1—3] и с целью выяснения влияния заместителей у атома азота на легкость алкилирования нами изучено C-алкилирование N,N-диалкилацетамидов (I—IV) стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что во всех случаях имеют место моно- и диалкилирование с образованием диалкиламидов γ -фенилмасляной и α -(β -фенилэтил)- γ -фенилмасляной кислот.



I. R₂=(CH₃)₂, II. (C₄H₉)₂, III. (CH₂)₅, IV. O(CH₂CH₂)₂.

В случае I имеет место образование также и продукта триалкилирования (PhCH₂CH₂)₃CC(=O)N(CH₃)₂ (табл. 1). Методом конкурирующих реакций показано, что реакционноспособность амидов кислот приблизительно одинакова.



По сравнению с I—V большую активность проявляет VI, что, по всей вероятности, можно объяснить меньшей делокализацией промежуточного карбаниона, вызванной циклической структурой молекулы.

Экспериментальная часть

Алкилирование *N,N*-диалкилацетамидов стиролом. Смесь 0,05—0,15 моля *N,N*-диалкилацетамидов, 0,05—0,15 моля стирола, 0,2 г натрия, 20 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при 78° 3—7 час. После отгонки растворителя перегонкой выделены продукты реакции. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Алкилирование *N*-метилпирролидона и *N,N*-диалкилацетамидов стиролом в бензоле

Исходный амид	Амид : стирол, моли	Продолжит. реакции, час	Выход продуктов реакции, %		
			моноалкилированный	диалкилированный	триалкилированный
VI	1:1*	3	33	34	—
	1:2*	6	9	40	—
V	1:1*	3,5	39	36	18
	1:3*	2,5	~7	20	47
I	1:1	7	6	11	16
	1:1**	3	2	15	16
	1:3**	7	5	8	27
II	3:1	3	32	—	—
	1:1	3	21	37	—
	1:3	3	22	55	—
III	3:1	7	14	71	—
	1:1	7	17	25	—
	1:3	7	5	64	—
IV	1:1	7	3	14	—
	1:3	7	15	24	—

* Данные работы [1]. ** Без растворителя.

Определение сравнительной реакционной способности I—VI. Смесь 8,7 г (0,1 моля) I, 9,9—17,1 г (0,1 моля) одного из II—VI, 1,04 г (0,01 моля) стирола, 0,1 г натрия, 40 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при 78° до полной конверсии стирола. Ход реакции контролировали ГЖХ по расходу исходных амидов. ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°).

Таблица 2

Соединение	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
				вычис- лено	найде- но
	136–138,3	0,9748	1,5170	7,33	7,71
	180–182,2	1,0170	1,5392	4,74	5,18
	235–236,3	—	—	3,51	4,03
	160–163,2	0,9478	1,5038	5,09	5,12
	212–214,2	0,9820	1,5270	3,69	3,71
	158–160,2	0,9774	1,4950	6,06	6,12
	208–210,2	1,0123	1,5330	4,18	4,21
	160–162,2	1,1170	1,5480	6,00	6,12
	210–212,2	—	—	4,16	3,78

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).
3. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 29, 917 (1975).

УДК 542.952.53:547.298.1

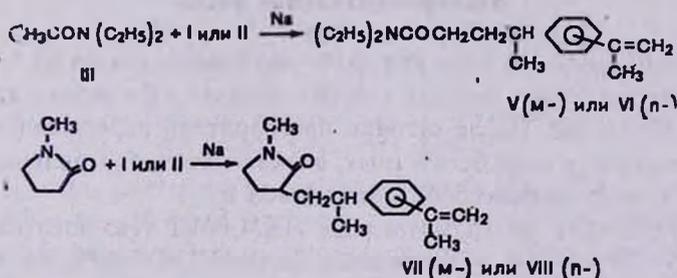
АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАЦЕТАМИДА и N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА *m*- и *p*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛАМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Г. Г. СУҚИАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

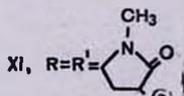
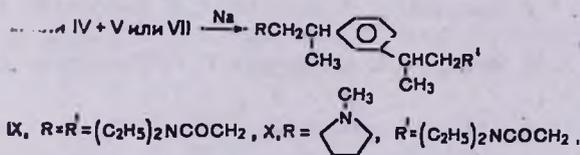
Поступило 1 XII 1975

Было показано, что *m*- и *p*-дизизопропенилбензолы (I и II) в присутствии натрия легко присоединяют вторичные амины [1] и N-алкилальдимины [2]. В продолжение исследований по алкилированию амидов кислот олефинами [3—6] изучено взаимодействие N,N-диэтилацетамида (III) и N-метилпирролидона (IV) с I и II. Показано, что при этом образуются моноалкилированные продукты (табл.).



Как видно из данных таблицы, присоединение III и IV к II протекает легче, чем к I, а IV алкилируется легче, чем III. Это согласуется с данными [1]

Взаимодействием III и IV с моноалкилированными продуктами получены ожидаемые диамиды.



Попытки получить IX и XI непосредственно взаимодействием III или IV с I в 3-кратном избытке амида не привели к успеху.

Таблица

Результаты алкилирования III и IV

Исходный амид	Олефин	Амид : олефин, моли	Продолж. реакции, час	Выход продукта, %	Т. кип., °С/2 мм	N, %		
						вычислено	найденно	
III	II	1:1	5	32	210—212	5,13	5,23	
		1:3		41				
	I	1:3	15	34	200—202			
		1:3		56				
IV	V			16	274—276	7,22	7,06	
	VII	1:1	8	20	278—280	7,53	7,31	
	II	1:1	2	60	214—216	5,48	5,64	
		1:3		77				
	I	1:1	2	50	204—206			
		1:3		53				
VII	1:1	8	25	280—282	7,86			7,52

Экспериментальная часть

Смесь 0,05 моля III (или IV), 0,05—0,15 моля одного из I, II, V или VII, 0,1 г натрия, 20 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при кипячении 2—15 час. После отгонки растворителя перегонкой выделены продукты реакции в виде бесцветных, вязких масел, определение n_D^{20} и d_4^{20} которых оказалось нецелесообразным (табл.).

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 45—50 мл/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматонс Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°).

ЛИТЕРАТУРА

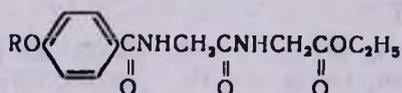
1. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
2. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 318 (1976).
3. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
4. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).
5. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 917 (1975).

МАСС-СПЕКТРЫ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ *n*-АЛКОКСИБЕНЗОИЛ-
 ГЛИЦИЛГЛИЦИНОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, О. Л. МНДЖОЯН и С. А. КАЗАРЯН
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван
 Поступило 1 X 1975

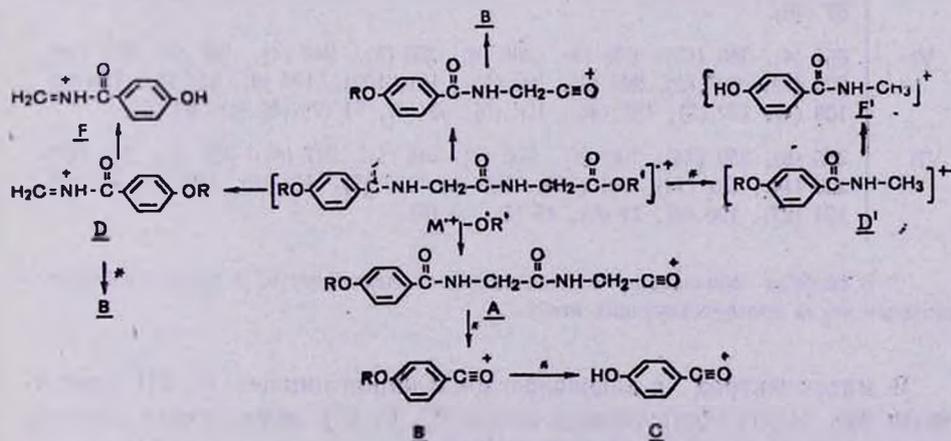
Известно [1], что некоторые *n*-алкоксигиппуровые кислоты облада-
 ют антибактериальными свойствами. В продолжение исследований в об-
 ласти получения новых соединений с указанными свойствами нами син-
 тезированы некоторые этиловые эфиры *n*-алкоксибензоилглицилглици-
 нов [2].

С целью идентификации последних, а также определения влияния
n-алкоксибензоильной группы на характер фрагментации в настоящей
 работе сняты масс-спектры соединений.



- I. R=CH₃, II. R=C₂H₅, III. R=*изо*-C₃H₇, IV. R=*изо*-C₄H₉, V. R=C₄H₉,
 VI. R=*изо*-C₅H₁₁, VII. R=C₇H₁₅.

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вво-
 дом при 180° и 44—46 эв. В масс-спектрах всех исследованных соедине-
 ний наблюдаются пики молекулярных ионов, интенсивности которых
 варьируют в пределах от 10 (VI) до 100% (III) от максимального пика.
 Основные пути распада молекулярных ионов соединений I—VII приво-
 дятся на схеме.



Механизм образования основных фрагментов и их строение подтверждается наличием метастабильных ионов и сдвигами пиков соответствующих ионов в спектрах изученных соединений. Как и следовало ожидать, для всех соединений в основном имеет место аминокислотный тип фрагментации [3, 4]. Однако в случае соединений I—VII алкоксибензоильная группа приводит к возникновению ряда фрагментов, пиком которых обладают высокой интенсивностью. Так, например, максимальным пиком во всех масс-спектрах является пик иона В, который, как показано на схеме, образуется из ионов А, Д, Е при разрыве $\text{CO}_{\text{бензоил}}-\text{NH}$ связи. Ионы В и Е образуются из ионов M^+ и А, соответственно.

Таблица

Масс-спектры этиловых эфиров л-алкоксибензоилглицилглицинов (I—VII)

Соединение	Интенсивности пиков
I	295 (4)*, 294 (22), 293 (2), 265 (2), 249 (2), 193 (2), 192 (10), 191 (4), 166 (6), 165 (50), 164 (32), 163 (5), 136 (16), 135 (100), 134 (6), 121 (2), 107 (2), 104 (3), 97 (2).
II	309 (4), 308 (24), 307 (2), 253 (2), 206 (3), 205 (2), 179 (18), 178 (12), 151 (2), 150 (10), 149 (100), 148 (22), 147 (2), 135 (2), 122 (2), 121 (14), 120 (2), 103 (2).
III	323 (4), 322 (100), 321 (5), 277 (6), 223 (2), 220 (10), 219 (5), 194 (3), 193 (25), 192 (20), 191 (8), 164 (10), 163 (100), 162 (10), 152 (15), 151 (40), 150 (24), 149 (12), 122 (8), 121 (100), 120 (9), 104 (6).
IV	337 (12), 336 (60), 321 (4), 291 (4), 234 (8), 208 (4), 207 (30), 206 (20), 193 (3), 192 (2), 178 (13), 177 (100), 176 (10), 163 (9), 151 (10), 150 (8), 122 (4), 121 (70), 120 (5), 105 (7), 57 (4).
V	337 (3), 336 (10), 280 (3), 279 (10), 234 (5), 233 (5), 217 (3), 207 (10), 206 (7), 194 (25), 193 (4), 178 (10), 177 (55), 176 (4), 151 (5), 150 (10), 149 (6), 148 (25), 147 (5), 139 (10), 138 (62), 137 (16), 136 (4), 135 (20), 134 (8), 133 (20), 132 (4), 131 (10), 130 (100), 129 (9), 122 (4), 121 (30), 120 (4), 119 (10), 109 (7), 104 (14), 102 (22), 93 (6), 91 (4), 74 (11), 57 (46).
VI	351 (4), 350 (15), 335 (2), 305 (4), 265 (3), 248 (4), 247 (3), 221 (16), 220 (12), 207 (4), 206 (3), 192 (10), 191 (100), 190 (9), 151 (3), 150 (4), 138 (4), 122 (3), 121 (45), 120 (5), 93 (4), 71 (2), 55 (2), 43 (6).
VII	355 (8), 350 (44), 349 (8), 305 (3), 248 (7), 247 (4), 222 (2), 221 (22), 220 (14), 192 (13), 191 (100), 190 (6), 177 (2), 151 (6), 150 (4), 122 (2), 121 (27), 120 (2), 71 (2), 45 (4), 43 (6).

* В скобках обозначены относительные интенсивности, а перед скобками — массовые числа соответствующих ионов.

В масс-спектрах л-алкоксибензоилглицилглицинов I—VII присутствует ряд перегруппировочных ионов (С, F, F¹), образование которых связано с перегруппировкой Мак-Лафферти.

Образование перегруппировочного иона D' обусловлено разрывом H_2C-CO связи, находящейся ближе к n -алкоксибензоильной группе, с миграцией атома водорода к заряженному фрагменту.

Таким образом, интерпретацией масс-спектров I—VII становится возможной идентификация эфиров n -алкоксибензоилглицилглицидов.

В заключение приводится таблица масс-спектров соединений I—VII (приведены пики с интенсивностью более 2% от максимального пика).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, Д. А. Далогланын, Арм. хим. ж., 26, 675 (1973).
2. О. Л. Мнджоян, С. А. Казарян, Н. Л. Лукьяненко, Г. П. Алебян, А. О. Мовсесян, Арм. хим. ж. 28, 417 (1975).
3. Ю. А. Овчинников, А. А. Кирюшкин, Е. И. Виноградова, Б. В. Розынов, М. М. Шемякина, Биохимия, 32, 427 (1967).
4. М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников, А. А. Кирюшкин, Е. И. Виноградова, Ю. А. Алахов, В. М. Липкин, Б. В. Розынов, ЖОХ, 38, 798 (1968).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XLII. СИНТЕЗ 2-(4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4-ТРИЭТИЛЕНИМИДОФОСФАЗО-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

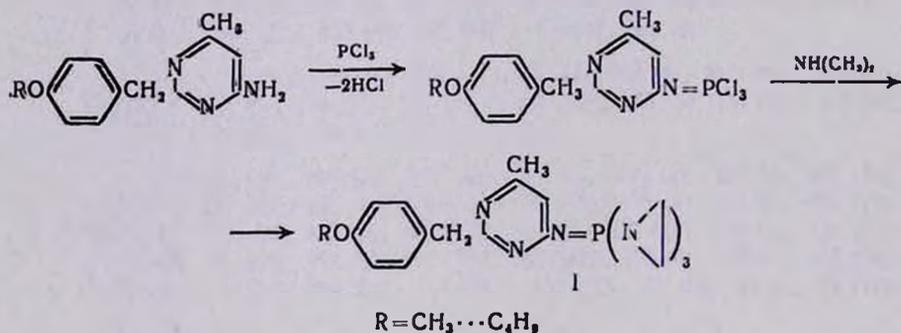
Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН, Р. Г. МИРЗОЯН,
 Г. М. СТЕПАНЯН и А. А. АРОЯН

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

Поступило 22 IX 1975

Настоящая работа является продолжением исследований по синтезу замещенных алкоксибензилпиримидинов, содержащих цитотоксические группировки [1].

В качестве веществ с потенциальной противоопухолевой активностью синтезированы соединения общей формулы I согласно схеме



Исходные 2-(4-алкоксибензил)-4-амино-6-метилпиримидины получены [2] взаимодействием соответствующих хлорпиримидинов с избытком метанольного раствора аммиака. Нагреванием аминопиримидинов с пятихлористым фосфором в сухом бензоле получены с высокими выходами (90—95%) 2-(4-алкоксибензил)-4-трихлорфосфазо-6-метилпиримидины.

Из литературы известно [3], что в зависимости от основности аминопиримидинов их реакция с пятихлористым фосфором может приводить к образованию либо трихлорфосфазопиримидинов, либо их гидрохлоридов. Нами установлено, что 2-(4-алкоксибензил)-4-трихлорфосфазо-6-метилпиримидины образуются в виде оснований (табл. 1).

Действием 3-кратного количества этиленимина в присутствии триэтиламина на трихлорфосфазопиримидины получены I.

Таблица 1

2-(4-Алкоксибензил)-4-трихлорфосфазо-6-метилпиримидины

R	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %		N, %		Cl, %	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	99,6	81—82	42,53	42,83	3,64	3,59	11,32	11,53	29,24	29,17
C ₂ H ₅	97,4	135—136	44,83	44,41	4,37	4,00	11,45	11,10	28,47	28,09
C ₃ H ₇	98,1	141—142	45,53	45,88	4,80	4,36	10,48	10,70	27,45	27,10
изо-C ₃ H ₇	96,5	181—182	45,80	45,88	4,55	4,36	10,79	10,70	27,34	27,10
C ₄ H ₉	98,7	178—179	47,50	47,25	4,52	4,71	10,56	10,33	25,93	26,15

Некоторые из ряда 2-(4-алкоксибензил)-4-триэтиленимидофосфазо-6-метилпиримидинов представляют собой кристаллические вещества, другие — густые маслообразные продукты (табл. 2).

Таблица 2

2-(4-Алкоксибензил)-4-триэтиленимидофосфазо-6-метилпиримидины

R	Выход, %	Т. пл., °C	С, %		Н, %		N, %	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	63,4	масло	59,44	59,36	6,65	6,56	22,01	21,86
C ₂ H ₅	59,2	59—60	59,93	60,29	7,22	6,83	20,87	21,10
C ₃ H ₇	70,1	масло	61,30	61,15	7,57	7,09	20,25	20,8
изо-C ₃ H ₇	66,7	масло	60,95	61,15	6,84	7,09	19,98	20,38
C ₄ H ₉	61,6	масло	62,14	61,95	7,60	7,33	20,05	19,71

Изучена токсичность и противоопухолевая активность 2-(4-этоксибензил)-4-триэтиленимидофосфазо-6-метилпиримидина. Найдено, что это соединение неактивно в отношении асцитной карциномы Эрлиха, но обладает умеренной противоопухолевой активностью (угнетает рост саркомы 45 и лейкоз Швеца на 50—60%, а саркомы 180 на 75%).

Экспериментальная часть

2-(4-Алкоксибензил)-4-трихлорфосфазо-6-метилпиримидины. Смесь 0,01 моля 2-(4-алкоксибензил)-4-амино-6-метилпиримидина, 2,1 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора и 30 мл абс. бензола кипятили 2—3 часа. Бензол отгоняли, остаток кристаллизовали из петролейного эфира (табл. 1).

2-(4-Алкоксибензил)-4-триэтиленимидофосфазо-6-метилпиримидины. К бензольному раствору 0,005 моля 2-(4-алкоксибензил)-4-трихлорфосфазо-6-метилпиримидина при 10—15° прибавляли 0,65 г (0,015 моля)

этиленimina и 2,5 г триэтиламина в 15 мл абс. бензола. На следующий день гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, бензол отгоняли, остаток промывали петролейным эфиром (табл. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 623 (1969).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. Э. Хачатрян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим. ж., 27, 428 (1974).
3. А. А. Кропачева, Н. В. Сазонов, ХГС, 1965, 433; 1968, 372.

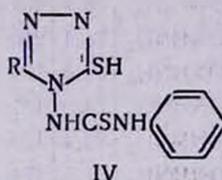
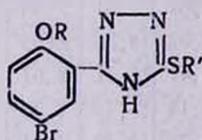
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-МЕРКАПТОТРИАЗОЛОВ

А. А. АРОЯН, Н. С. ИРАДЯН, Р. В. АГАБАБЯН и М. А. ИРАДЯН

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

Поступило 11 IX 1975

Замещенные 5-меркаптотриазолы проявляют антибактериальные свойства [1]. В продолжение работ по синтезу фармакологически активных производных триазола [2, 3] взаимодействием I [2] с хлоруксусным эфиром получены эфиры триазолилмеркаптоуксусных кислот II, переведенные гидратом гидразина в гидразиды III. Взаимодействием аминотриазолов [3] с фенилизотиоцианатом синтезированы IV.



I. $R' = H$, II. $R' = CH_2COOC_2H_5$, III. $R' = CH_2CONHNH_2$

Меркаптогруппа в I ($R = CH_3$) окислена азотной кислотой в присутствии нитрита натрия или 30% перекисью водорода до соответствующей сульфокислоты V.

Предварительные опыты *in vitro* показали, что синтезированные соединения не обладают противотуберкулезной и антибактериальной активностью.

Экспериментальная часть

3-(2-Алкокси-5-бромфенил)-5-меркапто-1,2,4-триазолы (I). Смесь 0,025 моля тиосемикарбазида 2-алкокси-5-бромбензойной кислоты [4], 2,2 г (0,04 моля) едкого кали, 30 мл воды кипятили 3 часа и подкисляли уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола (табл. 1).

Этиловые эфиры 3-(2-алкокси-5-бромфенил)-1,2,4-триазолил-5-меркаптоуксусных кислот (II). Смесь 0,01 моля I, 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира монохлоруксусной кислоты, 0,56 г (0,01 моля) едкого кали и 10 мл воды кипятили 4 часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола (табл. 1).

Таблица 1

Производные триазола I—III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %		R _f	Т. пл. гидрохлорида °С
				N	S	N	S		
CH ₃	H	83,5	251—252	14,78	11,49	14,68	11,21	0,68	
C ₂ H ₅	H	82,4	258—259	14,20	10,76	13,99	10,68	0,69	
C ₃ H ₇	H	83,7	239—240	13,34	9,94	13,37	10,20	0,73	
C ₄ H ₉	H	74,2	217—218	13,11	9,87	12,80	9,77	0,74	
изо-C ₄ H ₉	H	71,5	255—256	12,77	9,66	12,80	9,77	0,77	
C ₅ H ₁₁	H	72,8	214—215	11,92	9,08	12,28	9,37	0,76	
изо-C ₅ H ₁₁	H	68,5	208—209	11,99	9,51	12,28	9,37	0,78	
CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	84,3	174—175	11,40	8,62	11,28	8,61	0,73	
C ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	88,0	130—131	10,58	8,54	10,88	8,30	0,79	
C ₃ H ₇	CH ₂ COOC ₂ H ₅	68,7	90—91	10,21	7,87	10,49	8,01	0,74	
C ₄ H ₉	CH ₂ COOC ₂ H ₅	81,2	124—125	9,89	8,01	10,14	7,74	0,70	
изо-C ₄ H ₉	CH ₂ COOC ₂ H ₅	71,4	92—93	10,37	8,05	10,14	7,74	0,72	
C ₅ H ₁₁	CH ₂ COOC ₂ H ₅	74,7	133—134	9,48	7,27	9,81	7,48	0,70	
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₂ COOC ₂ H ₅	70,4	134—135	9,60	7,61	9,81	7,48	0,75	
CH ₃	CH ₂ CONHNH ₂	78,1	210—211	19,35	9,02	19,55	8,95	—	253—254
C ₂ H ₅	CH ₂ CONHNH ₂	62,5	193—194	18,55	8,41	18,81	8,61	—	
C ₃ H ₇	CH ₂ CONHNH ₂	73,0	171—172	18,35	8,14	18,13	8,30	—	200—201
C ₄ H ₉	CH ₂ CONHNH ₂	83,4	173—174	17,13	7,78	14,49	8,01	—	208—209
изо-C ₄ H ₉	CH ₂ CONHNH ₂	61,5	174—175	17,78	8,30	17,49	8,01	—	203—204
C ₅ H ₁₁	CH ₂ CONHNH ₂	66,6	153—154	17,24	7,42	16,90	7,74	—	215—216
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CONHNH ₂	65,6	155—156	17,21	7,47	16,90	7,74	—	219—220

* ТСХ на силуфоле в системе абс. этанол (R'=H), абс. ацетон — абс. этанол 1:1 (R'=CH₂COOC₂H₅).

Гидразиды 3-(2-алкокси-5-бромфенил)-1,2,4-триазолил-5-меркаптоуксусных кислот (III). Смесь 0,01 моля II, 1 г (0,02 моля) гидрата гидразина и 50 мл метанола кипятили 12 час. После отгонки растворителя выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси абс. этанол-диметилформамид (табл. 1).

1-N-(3-Алкил-5-меркапто-1,2,4-триазолил)-N'-фенилтиомочевины (IV). Смесь 0,01 моля 3-алкокси-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола, 1,4 г (0,01 моля) фенилизотиоцианата и 50 мл абс. этанола кипятили 3 часа. Часть растворителя отгоняли, к остатку прибавляли абс. эфир. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывали из абс. метанола (табл. 2).

3-(2-Метокси-5-бромфенил)-1,2,4-триазол-5-сульфокислота (V). А. В смесь 5,3 мл 56% азотной кислоты и 0,1 г нитрита натрия при перемешивании вносили 1,8 г (6,3 ммоль) I (R=CH₃). Раствор перемешивали 4 часа при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, фильтрат нейтрализовывали конц. Na₂CO₃. Выпавший осадок отфильтровывали и

очищали кипячением в спирте и ацетоне. Выход 1,4 г (66,6%), т. пл. 274—276° (с разл.). Найдено %: N 12,50; S 9,30. $C_9H_8BrN_3O_4S$. Вычислено %: N 12,58; S 9,59.

Таблица 2

Производные триазола IV

R	Выход, %	Т. пл., °C*	Найдено, %		Вычислено, %		R_f^{**}
			N	S	N	S	
H	71,7	195—196	28,30	25,83	28,08	25,51	0,67
CH ₃	90,5	205—206	26,32	24,16	26,53	24,17	0,71
C ₂ H ₅	93,1	207—208	25,14	23,11	25,20	22,95	0,73
C ₃ H ₇	66,6	193—194	24,07	21,73	23,99	21,86	0,75
C ₄ H ₉	75,4	217—218	23,15	20,58	22,90	20,86	0,76

* Плавятся с разложением.

** ТСХ на силуфоле, система метанол—вода, 3:1.

Б. К смеси 0,5 г (1,7 ммоль) I ($R=CH_3$), 10 мл уксусной кислоты и 10 мл диметилформамида при 60° прикапывали 15 мл 30% перекиси водорода. Затем температура поднималась до 80° и поддерживалась 30 мин. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали. Выход V 0,4 г (69,0%). М/е 333 (335) (M^+).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Я. Гринштейн, К. К. Менде, Г. И. Чипен, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 593
2. А. А. Ароян, Н. С. Ирадян, Арм. хим. ж., 28, 499 (1973).
3. А. С. Азарян, Н. С. Ирадян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 709 (1975).
4. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Н. С. Большакова, А. А. Арутюнян, Арм. хим. ж. 21, 323 (1968).

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

IX. О СТРУКТУРЕ N-АЦЕТИЛ-N'-МЕТИЛАНАБАЗОНА

Л. С. АРУТЮНЯН, Э. Ю. АГАБАБЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 30 XII 1975

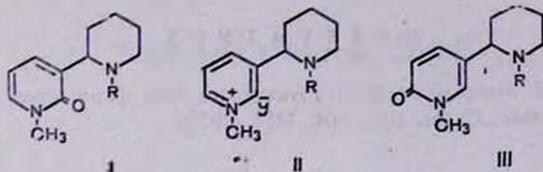
Ранее Ореховым и другими [1] для подтверждения строения анабазина окислением йодметилата N-метиланабазина железосинеродистым калием в щелочной среде был получен с 44% выходом N,N'-диметиланабаз-2-он (I, R=CH₃). Структура последнего была доказана превращением его в α-хлорникотиновую кислоту.

Однако при окислении йодметилата N-замещенного анабазина (II) в этих условиях можно ожидать теоретически образование двух типов анабазонов — I и III. С целью выяснения возможности получения изомерных анабазонов мы изучили строение продуктов окисления II на примере N-ацетиланабазина (II, R=CH₃CO). Полученный с 89% выходом продукт окисления последнего представляет собой смесь двух веществ с R_f 0,54 и 0,46 в соотношении 2:5. Разделение этой смеси хроматографией на колонке с окисью алюминия дало индивидуальные вещества, представляющие собой изомерные анабазоны. Различия в ЯМР спектрах двух изомеров наблюдаются в области ароматических протонов. У изомера с R_f 0,54 в этой области спектра имеется однопротонный триплет при 6,09 м. д. (J=7 гц), два однопротонных квартета при 7,06 (J₁=7 гц; J₂=2 гц) и 7,17 м. д. (J₁=9 гц; J₂=2 гц). Это хорошо соответствует сигналам, ожидаемым от водородов 5,4 и 6 положений пиридиноновой системы I. В спектре же изомера с R_f 0,46 наблюдаются однопротонные квартеты при 6,37 м. д. (J₁=9 гц, J₂=1 гц), 7,14 м. д. (J₁=7 гц, J₂=2,5 гц) и плохо расщепившийся однопротонный квартет, имеющий вид уширенного синглета, при 7,21 м. д., что вполне отвечает сигналам соответственно 5,4,2 водородных атомов пиридиноновой системы III.

Небольшие различия имеются и в УФ спектрах выделенных изомеров. Спектр изомера с R_f 0,54 имеет λ_{max} (lg E): 230 нм (3,52) и 304 нм (3,5), а изомера с R_f 0,46 — 233 нм (3,9) и 309 нм (3,6).

Наблюдаемые нами различия в ЯМР и УФ спектрах выделенных изомеров хорошо согласуются с таковыми для описанных в [2] изомерных β-замещенных пиридонов и подтверждают правильность отнесения

изомера с R_f 0,54 к структуре I ($R=CH_3CO$), а изомера с R_f 0,46 к структуре III ($R=CH_3CO$).



Экспериментальная часть

ЯМР спектры сняты в четыреххлористом углероде на спектрометре «Varian-60». УФ спектры — в этаноле (с $7,8 \cdot 10^{-5}$ М) на СФ-4, масс-спектр — на масс-спектрометре МХ-1303.

ГЖХ проводили на хроматографе «Цвет-4» на колонке длиной 2 м с носителем хезасорб с силиконовым эластомером Е-301 при 200° . ТСХ осуществляли на пластинках с силикагелем марки «Вельм» в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5, проявитель—реактив Драгендорфа.

Йодметилат N-ацетиланабазина II ($R=CH_3CO$). К раствору 68 г (0,33 моля) N-ацетиланабазина в 250 мл ацетона при перемешивании по каплям прибавили 68 г (0,47 моля) йодистого метила и смесь оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали и промыли ацетоном. Получили 103 г (89,4%) йодметилата с т. пл. $72-74^\circ$ (из ацетона).

N-Ацетил-N'-метиланабазоны I и III ($R=CH_3CO$). К раствору 50 г (0,144 моля) II ($R=CH_3CO$) в 450 мл воды при $0-3^\circ$ прибавили по каплям при перемешивании охлажденный до 0° раствор 170 г (0,542 моля) железосинеродистого калия и 65 г (1,12 моля) едкого кали в 830 мл воды. Смесь перемешивали 3 часа при комнатной температуре, насытили поташом. Выпавшую желтую кровавую соль отфильтровали, промыли водой. Продукт реакции экстрагировали из фильтрата бензолом. Бензольный экстракт высушили над сульфатом натрия и бензол отогнали. Получили 30,3 г (89,4%) маслообразного вещества. ГЖХ дает два пика с временем удерживания 2,5 и 3,9 мин. и соотношением площадей 2:5. На ТСХ продукт дает два пятна с R_f 0,54 и 0,46.

Продукт растворили в 50 мл бензола, поместили в колонку с 940 г окиси алюминия II степени активности. Колонку промыли бензолом, затем хлороформом.

Из бензольного элюата после отгонки бензола получили 8,4 г маслообразного вещества с R_f 0,54. На ГЖХ — пик с временем удерживания 2,5 мин. Найдено %: С 66,36; Н 7,89; N 11,8. М 234 (масс-спектрометрически). $C_{13}H_{13}N_2O_2$ Вычислено %: С 66,66; Н 7,69; N 11,96. М 234,29.

Из хлороформного элюата после отгонки хлороформа получили 21 г кристаллического вещества с т. пл. $118-119^\circ$, дающего на ГЖХ один пик с временем удерживания 3,9 мин. (R_f 0,46). Найдено %: С 66,72;

H 7,55; N 11,84. M 234 (масс-спектрометрически). $C_{13}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: C 66,66; H 7,69; N 11,96. M 234,29.

Л И Т Е Р А Т У Р А

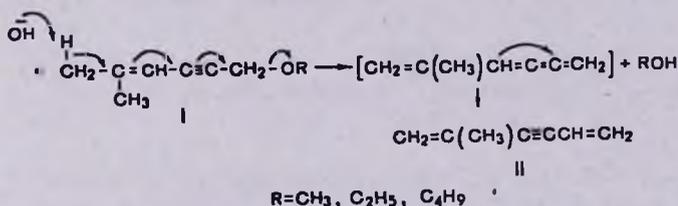
1. А. П. Орехов, Г. П. Меньшиков, А. А. Григорович, Хим. фарм. пром. № 2, 94 (1935).
2. H. Möhrle, H. Weber, Chem. Ber., 104, 1478 (1971).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.37+547.317.4

1,6-РАСЩЕПЛЕНИЕ 1-АЛКОКСИ-5-МЕТИЛ-4-ГЕКСЕНИНОВ-2

Продолжая исследования в области реакций расщепления простых эфиров с β,γ -ненасыщенными радикалами [1] мы обнаружили, что при действии едкого кали на 1-алкокси-5-метил-4-гексенины-2 происходит 1,6-расщепление последних, приводящее к изопропенилвинилацетилену (2-метил-1,5-гексадиенину-3).



Реакцию осуществляли нагреванием эфиров I с едким кали при 80—85° с одновременной отгонкой образующихся изопропенилвинилацетилена и спирта под вакуумом.

Исходные 1-алкокси-5-метил-4-гексенины-2 получены дегидрохлорированием 1-алкокси-3-хлор-5-метилгексадиенов-2,4 [2] действием спиртового раствора едкого кали.

1-Метокси-5-метил-4-гексенин-2, т. кип. 63—66°/11 мм, d_4^{20} 0,8747, n_D^{20} 1,4750; 1-этокси-5-метил-4-гексенин-2, т. кип. 72—74°/9,5 мм, d_4^{20} 0,8675, n_D^{20} 1,4733; 1-бутоксид-5-метил-4-гексенин-2, т. кип. 96—98°/9 мм, d_4^{20} 0,8609, n_D^{20} 1,4710.

1,6-Расщепление 1-этокси-5-метил-4-гексенина-2. Смесь 26,2 г 1-этокси-5-метил-4-гексенина-2, 10,6 г едкого кали и 0,2 г «Неозона Д» нагревали при 80—85° под вакуумом (85 мм) до прекращения отгонки продуктов реакции (2 часа). После сушки собранного продукта фракционированием выделили 14,9 г (85,1%) изопропенилвинилацетилена с т. кип. 46—47°/85 мм, n_D^{20} 1,4985, идентичного по ГЖХ с эталонным образцом [3].

Аналогично расщеплением 1-метокси- и 1-бутоксид-5-метил-4-гексенинов-2 получили 8,1 г (80,1%) и 5,6 г (87,5%) изопропенилвинилацетилена, соответственно.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 5, 1566 (1969); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Э. Е. Каплян, Ж. С. Петросян, Г. Г. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, А. А. Назарян, ЖОрХ, 10, 2273 (1974).
2. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 19 (1963).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, 1938, 698.

Г. М. МКРЯН,
А. А. ПОГОСЯН,
А. А. КАЙЦУНИ,
Н. К. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

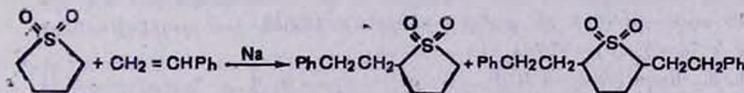
Поступило 19 XI 1975

УДК 542.952.53:(547.538.141+547.3152'261)

АЛКИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФОЛАНА СТИРОЛОМ И ИЗОПРЕНОМ

При алкилировании аминов, иминов и амидов кислот олефинами в присутствии каталитических количеств натрия в среде сульфолана нами было обнаружено, что в условиях реакции происходит гладкое алкилирование растворителя. Этот факт послужил поводом для изучения алкилирования сульфолана.

Оказалось, что в присутствии каталитических количеств натрия сульфолан гладко реагирует со стиролом с образованием моно- и диалкилированных продуктов. Дизамещенному сульфолану по аналогии с [1, 2] приписано симметричное строение.



2-(2'-Фенилэтил)сульфолан, выход 69%, т. кип. 207°/2 мм, т. пл. 56—57°. Найдено %: S 14,71. C₁₂H₁₆SO₂. Вычислено %: S 14,24. 2,5-ди(2'-Фенилэтил)сульфолан, выход 12%, т. кип. 315—317°/3 мм, вязкая жидкость. Найдено %: S 9,84. C₂₀H₂₄SO₂. Вычислено %: S 9,75.

В случае изопрена алкилирование протекает значительно медленнее и для завершения требуется 10-часовое нагревание реакционной смеси при 40°. В результате получают 2-(3'-метил-2'-бутенил)сульфолан (выход 63%, т. кип. 167°/3 мм, n_D^{20} 1,4977, d_4^{20} 1,0333. Найдено %: S 16,87. C₉H₁₈SO₂. Вычислено %: S 17,02) и 2,5-ди-3'-(метил-2'-бутенил)-сульфолан (выход 7%, т. кип. 182°/3 мм, n_D^{20} 1,5015, d_4^{20} 1,1078. Найдено %: S 12,37. C₁₄H₂₄SO₂. Вычислено %: S 12,50).

Индивидуальность полученных продуктов доказана методом ГЖХ, строение — ИК спектроскопией.

Легкость алкилирования сульфолана может быть применена для алкилирования 1,3-диенов через соответствующие сульфоны [3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *Tetr. Letters*, 1967, 3299.
2. C. R. Hauser, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1154 (1959).
3. O. Grummitt, A. E. Ardis, J. Flick, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5167 (1950).

А. Ц. МАЛХАСЯН,
 Э. М. АСАТРЯН,
 Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский
 и проектный институт полимерных продуктов, Ереван
 Армянский химический журнал, XXIX, 6—f.

Поступило 30 XII 1975

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւժիտ

Մխիթարյան Ա. Վ. — Յիկիկի Գարեկեաններէ որոշ ենուային ածանցյալներէ
էկեարոնային կառուցվածքը 173

Սնօրգանական և անալիսիկ բիւժիտ

Մսօսիսյան Մ. Ս., Մանուկյան Շ Վ. — Ալլումինիումի միկրոքանակների ֆոտո-
մետրիկ որոշումը հիմնասիլիկատային լուծույթներում և երևանիտներում
ալլումինոնային մեթոդով 181

Օրգանական բիւժիտ

Խրիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Ն. — Չեզոքացած միացութունների ուսուցիչներ,
XXXVIII. Մի քանի սինթեզներ առաջնային ննդիլնային ջրերիցները հի-
ման վրա 188

Բոյախյան Ա. Փ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Թաղևադյան Գ. Տ. — 1-Ացետիլ-2-մեթիլ-
ձլ-ցիկլոհեքսեն 191

Աղաջանյան Յ. Ս., Համբարյան Կ. Լ., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Չաչոյան Ա. Ա. — Ամի-
նաթթուներ և պեպտիդներ, XI. Յիտոտոքսիկ խմբեր պարունակող մի
քանի բնական օլիգոպեպտիդների սինթեզ 199

Ջալիլջնի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ., Պողոսյան Գ. Մ. — 2-Տեղակալված 4,6-դի-
զլիցիլ-5-տրեթագինների մի քանի զլիկոլների հիման վրա պոլիէսթերների
սինթեզ և հատկութունների ուսումնասիրում 305

Պետրոսյան Ռ. Ա., Օրդուխանյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Պոլիբրոտարենի
լուսակայունացման հարցի մասին 312

Պետրոսյան Վ. Ա., Գաբրիելյան Հ. Ա., Ռոզովին Ջ. Ա. — Ակրիլոնիտրիլի և իզո-
պրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների որոշ հատկութունների ուսում-
նասիրությունը 316

Պետրոսյան Վ. Ա., Կոպիլչիսին Վ. Գ., Գաբրիելյան Հ. Ա. — Ակրիլոնիտրիլի և
իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների կոնցենտրիկ լուծույթների
ոսպարիտիկան հատկութունների ուսումնասիրությունը 321

Կարճ հաղորդումներ

Աղբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ռ. Ջ., Լուսուկյան Կ. Կ. — 1-Տեղակալված-3,4-դիհիդ-
րոիդոքսիլոլիների ուսուցիչան մալեինաթթվի իմիդի և N-աբրիլիմիդների հետ
Բալայան Մ. Ա., Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ. — Հազեցած լուծույթից
լիթիումի հիդրոմետասիլիկատի բյուրեղներով նաբրիումի սորբվելու հե-
տադրությունը 327

Սուքիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — N,N-Դիալիլի-
ացետամիդների ալիլիումը ստիբոլով 334

Սուքիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — N,N-Դիէթիլի-
ացետամիդի և N-մեթիլպիրոլիդոնի ալիլիացումը մ- և պ-դիբրոպրոպենիլ-
բենզոլներով 337

Դրիգորյան Ռ. Թ., Մնջոյան Հ. Լ., Ղազարյան Ս. Հ. — պարա-Ալոքսալերենզոլիդի-
ցինների էթիլէսթերների մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրությունը
Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Վ. Է., Միրզոյան Ռ. Ա., Ստեփանյան Գ. Մ.,
Հարոյան Հ. Ա. — Պերմիդիդների ածանցյալներ, XLII. 2-(4-Ալոքսալերենզոլի)-
4-տրիէթիլենիմիդոֆոսֆատ-6-մեթիլպիրիմիդինների սինթեզ 342

Հարոյան Հ. Ա., Իրադյան Ն. Ա., Աղաբաբյան Ռ. Վ., Իրադյան Մ. Ա. — Տեղակալ-
ված 6-մեթիլպիրոլիտրիտրիտների սինթեզ 345

Հարությունյան Լ. Ա., Աղաբաբյան Է. Յու., Մանուկյան Վ. Հ. — Ալկալոիդների
կառուցվածքի մոդիֆիկացիա, IX. N-Ացետիլ-N'-մեթիլանաբազոնի կա-
ռուցվածքի մասին 348

Նախակենց խմբագրությունը

Մկրյան Գ. Մ., Պողոսյան Ա. Ա. Կայսրուհի Ա. Ա., Մելրոնյան Ն. Կ. — 1-Ալկոբոնի- -ծ-մեթիլ-4-հեքսոն-2-ինոնի 1,8-էկզոմեր	551
Մալխասյան Ա. Յ., Ասատրյան Է. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — Սուլֆոնաիլ ալ- կիլացոմեր ստիբոլով և իզոպրենոլով	553

СО ДЕР Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мхитарян А. В.</i> — Электронная структура некоторых енольных производ- ных циклических β -трикетонов	475
---	-----

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Мовсесян М. С., Манукян Ш. К.</i> — Фотометрическое определение микро- количеств алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванн- тах алюминоным методом	481
---	-----

Органическая химия

<i>Хримян А. П., Баданян Ш. О.</i> — Реакция непредельных соединений. XXXVII. Некоторые синтезы на основе первичных еднинных хлоридов	488
<i>Бояхчян А. П., Оганесян Л. Л., Татевосян Г. Т.</i> — 1-Ацетил-2-метил- Δ^1 - циклогексен	494
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. А., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А.</i> — Аминокислоты и пептиды. XI. Синтез некоторых природных олиго- пептидов, содержащих цитотоксические группы	499
<i>Заплишный В. Н., Асатурян И. А., Погосян Г. М.</i> — Синтез и изучение свойств полиэфиров на основе 2-замещенных 4,6-диглицил-5-триази- нов и некоторых гликолей	505
<i>Петросян Р. А., Ордуханиян К. А., Багдасарян Р. В.</i> — Светостабилизация полихлоропрена	512
<i>Петросян В. А., Габриелян Г. А., Роговин Э. А.</i> — Исследование некоторых свойств волокнообразующих сополимеров акрилонитрила и изопрена	516
<i>Петросян В. А., Куличихин В. Г., Габриелян Г. А.</i> — Изучение реологиче- ских свойств концентрированных растворов волокнообразующих со- полимеров акрилонитрила и изопрена	521

Краткие сообщения

<i>Агбалян С. Г., Хачикян Р. Д., Лулукиян К. К.</i> — Реакция 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с имидам и N-арилимидами малеиновой кис- лоты	527
<i>Балаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М.</i> — Исследование сорбции натрия из насыщенного раствора кристаллами гидрометасиликата лития	530
<i>Сукиасян Г. Г., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N,N- диалкилацетамидов стиролом	534
<i>Малхасян А. Ц., Сукиасян Г. Г., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона m- и p-динизопропенил- бензолами	537
<i>Григорян Р. Т., Мнджоян О. Л., Казарян С. А.</i> — Масс-спектры этиловых эфиров p-алкоксibenzoилглицилглицинов	539

<i>Мелик-Оганджанян Р. Г., Хачатрян В. Э., Мирзоян Р. Г., Степанян Г. М., Ароян А. А.</i> — Производные пиримидина. XLII. Синтез 2-(4-алкоксибензил)-4-триэтиленимидофосфо-6-метилпиримидинов	542
<i>Ароян А. А., Ирадян Н. С., Агабабян Р. В., Ирадян М. А.</i> — Синтез замещенных 5-меркаптотриазолов	545
<i>Арутюнян Л. С., Агабабян Э. Ю., Мнацаканян В. А.</i> — Модификация структур алкалоидов. IX. О структуре N-ацетил-N'-метиланабазона	548

Письма в редакцию

<i>Мкрян Г. М., Погосян А. А., Кайцуни А. А., Мелконян Н. К.</i> — 1,6-Расщепление 1-алкокси-5-метил-4-гексендинов-2	551
<i>Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование сульфолана стиролом и изопреном	553

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mkhltartan A. V.</i> — The Electronic Structure of Some Enolic Derivatives of Cyclic β -Triketones	475
---	-----

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Movsessian M. S., Manukyan Sh. K.</i> — Photometric Determination of Aluminum Microquantities in Alkali-Silicate Solutions and Yerevanites by the Aluminonic Method	481
--	-----

Organic Chemistry

<i>Khrimian A. P., Badantyan Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXVII. Some Syntheses on the Basis of Primary Endlynic Chlorides	488
<i>Boyakhchian A. P., Hovhannesian L. L., Tatevosian G. T.</i> — 1-Acetyl-2-Methyl- Δ^1 -Cyclohexene	494
<i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L., Gharibjantyan B. T., Chachoyan A. A.</i> — Amino Acids and Peptides. X. Synthesis of Some Natural Oligopeptides Containing Cytotoxic Groups	499
<i>Zaplshni V. N., Assaturian I. H., Poghosian G. M.</i> — Synthesis of Some Polyesters on the Basis of 2-Substituted 4,6-Diglycyl-5-Triazine Glycols and Investigation of Their Properties	505
<i>Petrosian R. A., Ordukhantyan K. A., Baghdassarian R. V.</i> — On the Light Stabilization of Polychloroprene	512
<i>Petrosian V. A., Gabriellian H. A., Rogavyn Z. A.</i> — Investigation of Some Properties of Fibre-forming Copolymers of Acrylonitrile and Isoprene	516
<i>Petrosian V. A., Gulchikhin V. G., Gabriellian H. A.</i> — Study of Rheological Properties of Concentrated Solutions of Fibre-Forming Copolymers of Acrylonitrile and Isoprene	521

Short Communications

<i>Aghballian S. G., Khachikian R. D., Lulukyan K. K.</i> — Reaction of 1-Substituted-3,4-dihydroisoquinolines with Maleimide and N-Arylmalimides	527
<i>Balayan M. A., Babayan S. G., Haroutyantsyan A. M.</i> — Investigation of Sodium Sorbiton on Lithium Hydrometasilicate Crystals in Saturated Solutions	530
<i>Suklassian G. G., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of N,N-Dialkylacetamide with Styrene	534

<i>Mulhaslan A. Ts., Sukhaslan G. G., Martirosian G. T.</i> —Alkylation of N,N-Diethylacetamide and N-Methylpyrrolidone with <i>m</i> - and <i>p</i> -Disopropenylbenzenes	537
<i>Grigorian R. T., Anjoyan H. L., Ghuzarian S. H.</i> —Mass Spectra of Biologically Active Substances. Mass Spectrometric Studies of Ethyl Esters of <i>p</i> -Alkoxybenzoylglycylglycines	539
<i>Melik-Ohanjanian R. G., Khachatryan V. E., Mirzoyan R. H., Stepanian G. M., Haroyan H. A.</i> —Pyrimidine Derivatives. Synthesis of 2-(4-Alkoxybenzyl)-4-triethylenimidophosphazo-6-methylpyrimidines	542
<i>Haroyan H. A., Iradian N. S., Aghababian R. V., Iradian M. A.</i> —Synthesis of Substituted S-Merkaptotriazoles	545
<i>Haroutunian L. S., Aghababian E. Yu., Mnatsakanian V. H.</i> —Modification of Alkaloid Structure. IX. On the Structure of N-Acetyl-N'-methylanabasone	548

Letters to the Editor

<i>Mkrtun G. M., Poghosian A. A., Kajtsuni A. A., Melkonian N. K.</i> —1,8-Splitting of 1-Alkoxy- δ -methyl-4-hexen-2-yne	551
<i>Mulhaslan A. Ts., Assatryan E. M., Martirosian G. T.</i> —Alkylation of Sulfolan with Styrene and Isoprene	553