

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բազանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրեճյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадакян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

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 541.124

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ
АЦЕТАЛЬДЕГИДАО ПРИРОДЕ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕН, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
В РЕАКТОРАХ, ОБРАБОТАННЫХ КСІ

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VII 1976

Изучены некоторые физические закономерности, связанные с возникновением явления холодных пламен при низкотемпературном (ниже 120°) окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных хлористым калием.

Показано, что возникновение холодных пламен предшествует повышению температуры в реакционной смеси. Сделан вывод, что это явление, по всей вероятности, является следствием вырожденно-разветвленной цепной реакции.

Рис. 2, библ. ссылок 8.

В работе [1] при изучении цепной разветвленной реакции ацетальдегида с кислородом показано, что в реакторе, обработанном КСІ, при 120° наблюдаются пульсации давления, напоминающие холодные пламена, обычно появляющиеся в реакторе, обработанном реакцией при $180-200^{\circ}$. Авторы предполагают, что эти пульсации, возможно, связаны с локальным выделением тепла в результате гетерогенного молекулярного распада надуксусной кислоты—главного промежуточного продукта окисления.

Исследованиями [2—7] установлено, что надуксусная кислота при низких температурах на любых поверхностях распадается по радикальному механизму. Образующиеся радикалы частично переходят с поверхности в объем и становятся причиной разветвления цепи. Показано, что на поверхностях, обработанных солями, скорость гетерогенного радикального распада заметно выше, чем в реакторах, обработанных реакцией. Выдвинуто предположение, что образование холодного пламени при 120° в реакторе, обработанном КСІ, связано, скорее всего, с воздействием на реакцию больших количеств радикалов, переходящих в объем.

Цель настоящей работы—изучение явления холодных пламен при низкотемпературном окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных хлористым калием.

Исследования были начаты с изучения физических явлений, сопровождающих реакцию окисления ацетальдегида при низких температурах: светового эффекта, изменения температуры и давления.

Опыты проводились в статике, на вакуумной установке в пирексовом реакторе ($l = 30$ см, $d = 4$ см), обработанном 10% раствором KCl, при 120° , $P_{\text{общ.}} = 300$ тор, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} : \text{O}_2 = 2 : 1$.

Конструкция печи давала возможность как визуального наблюдения за протеканием реакции, так и регистрации светового эффекта на люминесцентной установке с выходом к самописцу КСП-4 [9].

Изменение температуры в ходе реакции измерялось с помощью термопары хромель-алюмель (180 μ), помещенной непосредственно в зоне реакции и изолированной от среды тонким стеклянным капилляром. Разность потенциалов на концах термопары усиливалась микроампермикровольтметром Ф-116 и записывалась на КСП-4. За изменением давления в реакторе следили с помощью ртутного манометра, установленного на выходе реактора и откачиваемого независимым путем.

При вышеуказанных условиях в реакторе наблюдалась пульсация давления, сопровождаемая голубым свечением, характерным для холодных пламен. В зависимости от температуры и обработки реактора реакцией период индукции инициирования холодных пламен менялся от 15 до 140 сек., причем количество пульсов менялось с изменением S/V и обработки реакторов. При длительной обработке реактора (покрытого KCl) реакцией инициирование холодных пламен начиналось при более низких общих давлениях (210—240 тор) и температурах (110—115°), чем в работе [1] (120° и 300 тор). Максимальный разорев реакционной смеси в зависимости от первоначальной температуры реактора менялся от 13 до 17°.

На рис. 1 а, б, в приведены кинетические кривые изменения светового сигнала, давления и температуры.

Из рис. 1а видно, что световой эффект сопровождается появлением 1, 2 и 3 пиков, при этом по времени первые два световых пика совпадают с появлением пиков давления (в) и температуры (б).

Однако запись данных от датчиков о температурных изменениях и световых эффектах на разных самописцах затрудняла определение точного соотношения времен появления тепловых и световых сигналов. К тому же термопара обладала определенной инерционностью при непосредственной регистрации изменения температуры в конкретный момент процесса.

С целью точного сопоставления указанных времен самописцы КСП-4 на установках были заменены светолучевым осциллографом И-115, позволяющим вести одновременную запись данных от датчи-

ков на одной и той же фотобумаге, а также дающим возможность визуального наблюдения за процессом. С целью устранения возможной инерционности термопары последняя была заменена практически безинерционной термопарой медь-константан толщиной в 30 μ , конец которой был помещен непосредственно в зону реакции.

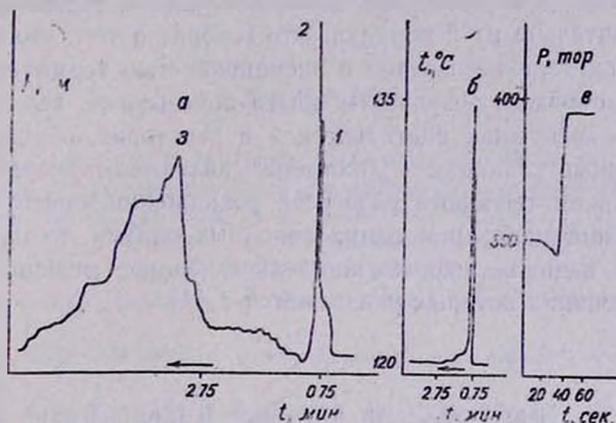


Рис. 1. Кинетика изменения: *a* — светового сигнала ($W=30$ мм/мин), *б* — температуры ($W=10$ мм/мин), *в* — давления.

Во избежание непосредственной рекомбинации активных частиц или возможного распада нейтральных молекул на поверхности кончика термопары она была пассивирована по методике [8].

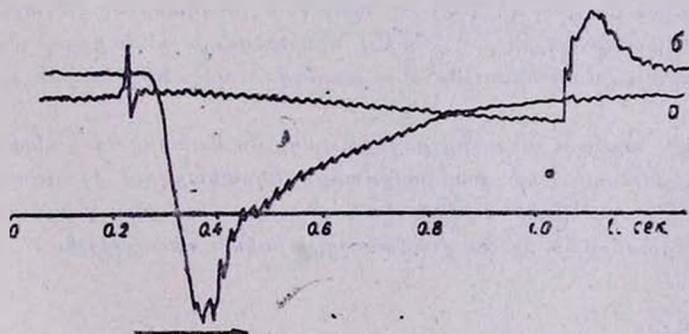


Рис. 2. Кинетика изменения: *a* — температуры ($W_{\text{ленты}} = 150$ мм/сек), *б* — светового сигнала.

Полученные результаты приведены на рис. 2. Кривые *a* и *б* показывают изменение температуры и светового сигнала по ходу реакции, соответственно. Благодаря большой линейной скорости фотобумаги на светолучевом осциллографе (150 мм/сек) 1 и 2 пики рис. 1а достаточно четко разделились во времени. Видно, что первый световой сигнал опережает температурный на 0,08 сек., а температурный опережает второй световой пик на 0,88 сек., при этом второй световой пик не

сопровождается тепловым сигналом. Для выяснения вопроса о том, связано ли отмеченное первоначальное запаздывание во времени (0,08 сек.) температурного пика с инерционностью термопары был поставлен контрольный опыт с более инерционной термопарой хромель-алюмель (180 μ). Регистрация процесса производилась в идентичных условиях. При сравнении фотоснимков от записей обеих термопар выяснилось, что время между появлением первого светового сигнала и температурного пика увеличилось на 0,004 сек., т. е. стало равным 0,084 сек., в то время как по теплоемкостям термопары отличаются приблизительно на 2 порядка. Это говорит о том, что запаздывание теплового сигнала не связано с инерционностью термопары.

Таким образом, результаты опыта показывают, что при низкотемпературном окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных KCl, иницированные холодные пламена являются, скорее причиной, чем следствием теплового разогрева реакционной смеси. Что касается характера иницирования самих холодных пламен, то они могут быть следствием цепных вырожденно-разветвленных реакций, о возможности протекания которых указывается в [4].

ԱՑԵՏԱԼԴԵՅԻԴԻ ՑԱՄԻՋՆԵՐԿԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՍԱՌԸԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄԸ

KCl-ով սեպկված ռեակտորներում ԱՑԵՏԱԼԴԵՅԻԴԻ ՑԱՄԻՋՆԵՐԿԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԵՎ ԲՈՑԵՐԻ ԵՐԿՎՈՒՅԹԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ, Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված են KCl-ով պատված ռեակտորներում ացետալդեհիդի ցածր ջերմաստիճանային ($<120^\circ\text{C}$) օքսիդացման ընթացքում ծագող սառը բոցերի առաջացման երևույթի հետ առնչվող որոշ ֆիզիկական օրինաչափություններ:

Ցույց է տրված, որ սառը բոցերի ծագումը նախորդում է ռեակցիոն խառնուրդի ջերմաստիճանի բարձրացմանը: Եզրակացվում է, որ սառը բոցերի առաջացումը, ամենայն հավանականությամբ, հետևանք է խառնուրդում ընթացող վերասերված ճյուղավորման շղթայական ռեակցիայի:

LOW TEMPERATURE COLD FLAME OXIDATION OF ACETALDEHYDE

G. K. ARTSRUNY, M. H. BEYBUTIAN and A. B. NALBANDIAN

Certain physical regularities have been investigated connected with the phenomenon of cold-flame generation arising during the low-temperature oxidation of acetaldehyde ($<120^\circ\text{C}$) in reactors coated with po-

tasslum chloride. This cold-flame generation was shown to precede the temperature increase of the reaction mixture. It has been concluded that this phenomenon is probably the result of the degenerated branched chain reaction taking place in the mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. J. Bell, G. Skirrow, C. F. H. Tipper, *Combustion and Flame*, 12, 6 (1968).
2. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, *ДАН ССР*, 208, 394 (1973).
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, *ДАН СССР*, 212, 153 (1973).
4. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, *ДАН СССР*, 212, 406 (1973).
5. Э. А. Оганесян, Р. В. Паронян, И. А. Варданян, *Арм. хим. ж.*, 27, 357 (1974).
6. Э. А. Оганесян, И. В. Капанцян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, *Кнн. и кат.*, 17, 1, 165 (1976).
7. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Д. Ф. Гриффитс, *Арм. хим. ж.*, 28, 357 (1975).
8. В. В. Азатян, А. А. Шавард, Б. Л. Гуссак, Е. И. Интезарова, *ДАН СССР*, 224, 841 (1975).
9. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, *Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов*, Изд. «Наука», 1966, стр. 247.

КАЛОРИМЕТРИЯ НЕКОТОРЫХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Б. Б. ХАНУКАЕВ, Ю. А. АВАКЯН, Н. С. ХАНУКАЕВА и А. Х. ПОЧИКЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР
Горисский филиал Армянского педагогического института им. Х. Абовяна

Поступило 7 I 1976

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены четыре начальных члена ряда холестерических эфиров. У всех изученных веществ наблюдаются явления перегрева и переохлаждения при фазовых переходах, сдвиг температур фазовых переходов при нагреве и охлаждении. У холестерилформиата наблюдалось предпереходное поведение термограммы. У холестерилпропионата в мезофазной области обнаружен пик, отвечающий изменению размеров доменов.

Рис. 4, библиографические ссылки 5.

В жидких кристаллах проявляются черты классических фазовых переходов как первого, так и второго рода. Изменение любого физического свойства в области фазовых переходов, как и количество структур в твердокристаллическом и мезофазном состояниях представляют большой интерес с точки зрения теорий фазовых переходов и жидких кристаллов [1]. Многие авторы обращают внимание на тепловые эффекты от переходов в мезофазе, на наличие в этой области нескольких типов структур [2, 3], обратимость межструктурных переходов [4, 5].

С целью обнаружения возможного полиморфизма структуры и идентификации фазовых переходов нами предпринято калориметрическое исследование 4 начальных членов ряда холестерических эфиров.

Экспериментальная часть

Холестерические эфиры получены из холестерина и соответствующих кислот, очищены многократной перекристаллизацией из этанола и вакуумной сушкой до получения постоянных точек плавления и веса. Степень чистоты проверялась анализом на присутствие линий поглощения гидроксила на спектрометре UR-20 и измерением молекулярного веса изопьестическим методом на приборе «Hitachi».

Термограммы снимались на дифференциальном сканирующем калориметре «Кальве-800». Прибор использовался на сравнительно малой скорости нагрева (0,21°C/мин) для приближения к состоянию тер-

динамического равновесия, получения хорошего температурного разрешения и минимизирования возмущений, вносимых константой времени прибора [5]. Скорость остывания не регулировалась и в зависимости от температуры находилась в интервале $0,05-0,02^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. В случае, когда теплоемкость с температурой меняется медленно, можно с успехом использовать более высокие скорости нагрева для усиления постепенного ее изменения при приближении к переходу. Перед исследованием образцы подвергались вакуумной плавке с последующим охлаждением в гелиевой атмосфере. Образцы (вес 5 г) были помещены в запечатанные капсулы из нержавеющей стали. Для всех веществ исследована область температур от комнатной (20°) до 150° , что включает в себя твердокристаллическую фазу, мезофазу и изотропно-жидкое состояние.

Результаты и их обсуждение

Холестерилформиат (рис. 1). Обнаружен один пик плавления, соответствующий 102° и имеющий сложную воспроизводящуюся структуру. На фоне большого пика видны три маленьких, разделенных интервалами $0,8-0,9^{\circ}$. Это, несомненно, указывает на какие-то структурные изменения, предшествующие плавлению. Для выяснения природы этих пиков целесообразно проведение рентгенографических и оптических исследований в области температур вблизи максимума. В интервале существования твердокристаллической структуры не обнаружено других пиков, указывающих на полиморфизм структуры. Отметим также сравнительно более пологий фронт пика со стороны твердого кристалла, чем со стороны изотропной жидкости. В изотропно-жидком состоянии вплоть до 150° на термограмме также не обнаружено пиков.

На термограмме остывания холестерилформиата обнаружен один пик перехода в твердокристаллическое состояние при 65° . Пик перехода изотропная жидкость—жидкий кристалл не обнаружен, несмотря на радужные цветовые переходы при визуальном наблюдении. По-видимому, это объясняется малым тепловым эффектом этого перехода и слишком малой скоростью остывания, увеличить которую не позволяют возможности аппаратуры. При 65° пик более крутой со стороны жидкокристаллической фазы, чем со стороны твердого кристалла. Имеет место явно выраженное гистерезисное явление—пик плавления при нагреве отличается от пика затвердевания при охлаждении на 37° . В твердокристаллической области, как и при нагреве, не обнаружено никаких пиков.

Холестерилацетат (рис. 2). При нагревании холестерилацетата обнаружен один пик при 112° . В твердокристаллической области не получено пиков, указывающих на существование различных структур в этой области. Не обнаружено также области мезофазы при нагреве. Пик более крутой со стороны изотропно-жидкой фазы.

При остывании обнаружены два пика, соответствующие переходам, изотропная жидкость—жидкий кристалл при 110° ; холестерическая фаза—твердый кристалл при 95° . Таким образом, область существования мезофазы 15° . Оба пика крутые со стороны высоких температур.

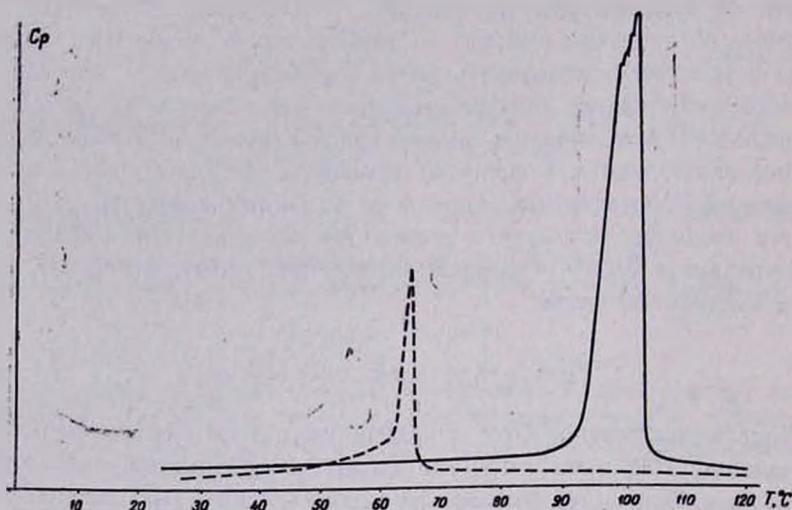


Рис. 1. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилформата.
На всех рисунках: — нагрев, - - - охлаждение.

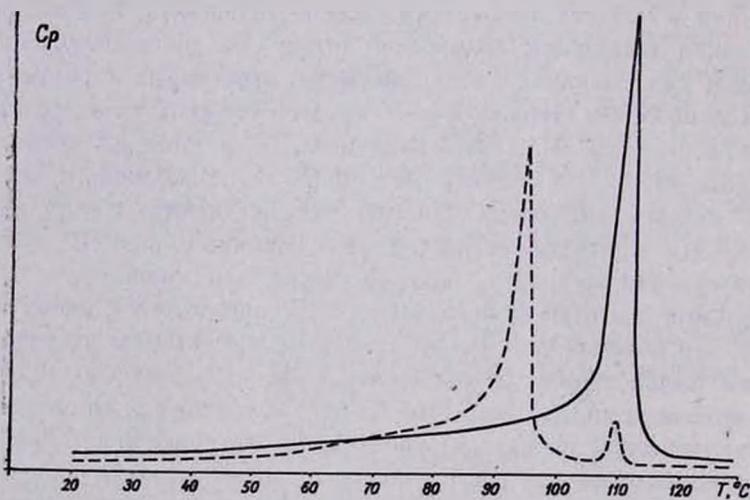


Рис. 2. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилацетата.

Пик при 110° значительно слабее пика при 95° и по интенсивности составляет несколько процентов от него. В области существования мезофазы, как и в твердокристаллической, не обнаружено каких-либо пиков, отвечающих текстурным изменениям.

Холестерилпропионат (рис. 3). На термограмме нагрева обнаружено 4 пика: при 85, 96, 107 и 108,5°. Пик при 96° наиболее интенсивный и совпадает с визуально определенной точкой плавления. После 108,5° вещество переходит в изотропно-жидкое состояние. При дальнейшем нагревании вплоть до 150° в этой области никаких изменений не обнаружено—имеет место постепенный спад термограммы с выходом на прямую. Пик при 85°, по-видимому, связан с изменением структуры в твердокристаллическом состоянии. Для выяснения этого вопроса также требуется проведение рентгеноструктурного анализа в интервале температур, включающем точку 85° при нагревании. Обнаруженный при 107° пик, безусловно, отвечает изменению текстуры в мезофазе и, по-видимому, связан с изменением размеров холестерических доменов. Возможно, что это переход от фокальноконической текстуры к голубой фазе, описанный в [1, 2] для случаев холестерилнонаноата и холестерилмиристата.

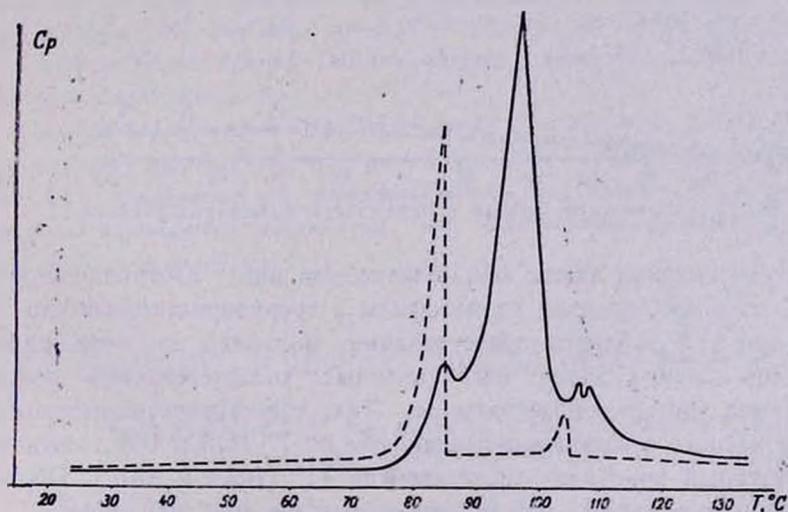


Рис. 3. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилпропионата.

Термограмма остывания холестерилпропионата имеет два пика: изотропно-холестерический при 105°, холестерическая фаза—твердый кристалл при 85°. Отметим, что в пределах точности измерения температуры ($\sim 0,1^\circ$) последний совпадает с пиком при 85°, полученным при нагреве. По интенсивности изотропно-холестерический пик составляет 2—3% от пика перехода из мезофазы в твердокристаллическое состояние. Более точное сравнение затруднено из-за непостоянной скорости остывания. Для холестерилпропионата также наблюдаются гистерезисные явления. Так, холестерически-изотропный пик при нагреве получен при 108,5°, а при охлаждении—при 105°. Пик твердый кристалл—мезофаза при нагреве имеет место при 96°, а при охлаждении—при 85°. Область существования мезофазы при нагреве 12,5° (96—

108,5°), а при охлаждении—20° (105—85°). Здесь также наблюдается более пологий спад пиков со стороны низких температур.

Холестерилбутират (рис. 4). На термограмме нагрева обнаружено 2 пика. Пик плавления соответствует 102,5°. Вещество при этом переходит в холестерическую фазу. Переход из мезофазы в изотропно-жидкое состояние происходит при 113°. В области мезофазы при нагревании (102,5—113°) пиков не обнаружено. В изотропно-жидкой области термограмма, снятая до 150°, выходит на прямую.

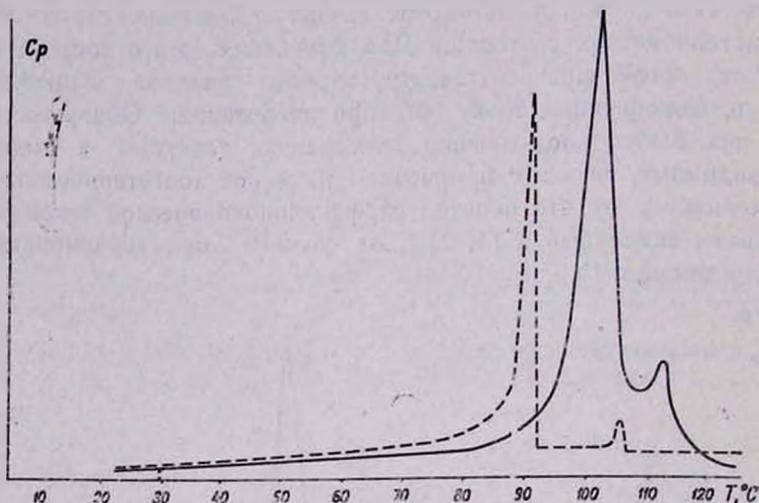


Рис. 4. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилбутирата.

При охлаждении также обнаружено два пика: изотропно-холестерический при 106°, переход из мезофазы в твердокристаллическое состояние при 91,5°, область существования мезофазы при охлаждении 14,5°. Здесь, как и у других исследованных холестерических эфиров, наблюдаются гистерезисные явления. Так, холестерически-изотропные пики при нагреве и охлаждении сдвинуты на 7° (113 и 106°, соответственно), твердый кристалл—мезофаза—на 11° (102,5 и 91,5°). Область существования мезофазы при охлаждении шире, чем при нагреве.

Все наблюдаемые пики круче спадают со стороны высоких температур.

Таким образом, у всех исследованных веществ мы наблюдали более крутой спад пиков со стороны высоких температур и более пологий со стороны низких. Это говорит о наличии явлений перегрева и переохлаждения при нагреве и охлаждении, что характерно для фазовых переходов первого рода. Пики на термограммах указывают на скачкообразное изменение теплоемкости при этих переходах, что присуще фазовым переходам второго рода. Полученные данные говорят о смешанном характере фазовых переходов в исследованных веществах.

У холестерилформиата обнаружена сложная структура пика плавления, дающая основание предположить наличие предпереходных явлений перед плавлением.

При нагреве холестерилпропионата в твердокристаллической области на термограмме обнаружен пик при 85° , указывающий на возможность существования двух кристаллических модификаций до и после приведенной температуры. Кроме того, в мезофазной области у него обнаружен пик при 107° , указывающий на наличие двух различных текстур и, по-видимому, связанный с изменением размеров холестерических доменов [1].

Все исследованные вещества обладают гистерезисным поведением.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԱ

Բ. Բ. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎ, ՅՈՒ. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ Լ Ա. Խ. ՓՈԳԻՎՅԱՆ

Կատարված է հաղեցած կարրոնաթթուների խոլեստերինային էսթերների կալորիմետրիկ ուսումնասիրություն: Բոլոր նյութերի համար ֆազային անցումների ժամանակ նկատվել են զերտաքաջման և դերսառեցման երևույթներ, ինչպես նաև հալման և պնդեցման ջերմաստիճանների տեղաշարժ:

Խոլեստերիլֆորմիատի հալման դեպքում նկատվել է թերմոգրամի նախաանցումային վարք:

Խոլեստերիլպրոպիոնատի թերմոգրամի վրա նկատվել է մաքսիմում պինդ բյուրեղական տիրույթում, որը, ըստ երևույթին, համապատասխանում է բյուրեղական ձևափոխության փոփոխությանը: Այդ նյութի մեզոֆազային տիրույթում նկատված է մաքսիմում, որը համապատասխանում է դոմենների չափաների փոփոխությանը:

CALORIMETRY OF SEVERAL CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

B. B. KHANUKAEV, Yu. A. AVAKIAN, N. S. KHANUKAEVA
and A. Kh. POCHIKIAN

Calorimetric investigations of cholesteryl formiate, cholesteryl acetate, cholesteryl propionate, and cholesteryl butyrate have been carried out. Superheating and supercooling phenomena have been observed in all of them at phase transitions. A pretransitional behaviour of the thermogram was noticed in the cholesteryl formiate melting process.

A maximum was observed in the solid crystalline region on the cholesteryl propionate thermogram which appears to be responsible for crystalline modification alterations, while that found in the interphase range corresponds to the domain of size changes.

Л И Т Е Р Т У Р А

1. *H. Arnold, P. Roediger*, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1968, 239, 283.
2. *G. W. Gray, P. A. Winsor*, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Vol. 2. New York, London, Sydney, Toronto (1974).
3. *И. Г. Чистяков*, Жидкие кристаллы, Изд. «Наука», М., 1970.
4. *W. L. McMillan*, Phys. Rev., A6, 936 (1972).
5. *Э. Кальве, А. Прат*, Микрокалориметрия, ИЛ, М., 1963.

НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МВР
 ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Р. Г. МЕЛКОНЯН и С. Л. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 III 1976

На основании данных турбидиметрического титрования построена номограмма для системы поливинилацетат—метанол—вода, позволяющая определить МВР образцов поливинилацетата.

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

Эксплуатационные свойства полимеров во многом зависят от их МВР. Вид функции МВР зависит от кинетики и механизма формирования макромолекул. Имеется несколько методов определения МВР [1]. Один из них основан на турбидиметрическом титровании образцов полимеров с использованием соответствующей номограммы. Необходимо отметить, что хотя турбидиметрическое титрование не обладает большой точностью для определения МВР, тем не менее оно отличается простотой и быстротой. В настоящей работе с целью определения МВР поливинилацетата путем турбидиметрического титрования построена номограмма для системы поливинилацетат—метанол—вода.

Экспериментальная часть

Данные турбидиметрического титрования обработаны по методу, описанному в [2] для системы полистирол—бензол—метанол. Методы очистки исходных веществ описаны в [3, 4].

ПВА синтезировался в массе. Процесс инициировался фотораспадом динитрила азоизомаасляной кислоты. Глубина конверсии не превышала 20%.

Полученный ПВА фракционировался путем дробного осаждения. Средние молекулярные веса фракционированных образцов ПВА определялись вискозиметрически (табл. 1).

Таблица 1

\bar{M}_v различных фракций ПВА

№ фракции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$10^3 \cdot \bar{M}_v$	50	70	90	110	150	200	250	290	390	500	600	800

Различные концентрации метанольных растворов каждой фракции оттитровались осадителем—водой, на приборе ФЭТ. На основании полученных данных были построены интегральная кривая турбидиметрического титрования и номограмма, приведенная на рис. 1.

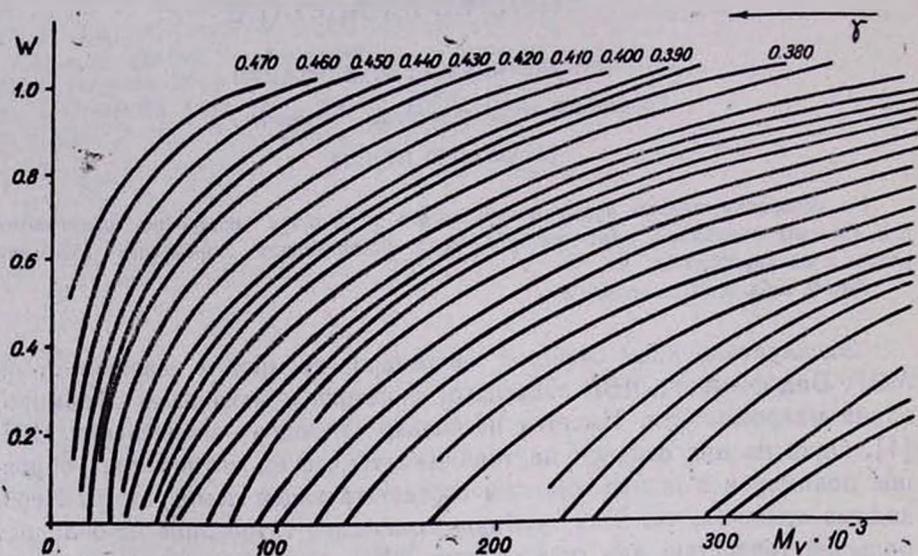


Рис. 1. Номограмма для системы поливинилацетат—метанол—вода.

Таблица 2

Обработка результатов турбидиметрического титрования с помощью номограммы

γ	D_2	W	$10^3 \cdot \bar{M}_v$	γ	D_2	W	$10^3 \cdot \bar{M}_v$
0,450	0,400	0	10	0,340	0,280	0,290	123
0,400	0,360	0,100	12	0,335	0,275	0,310	132
0,395	0,350	0,120	20	0,330	0,260	0,350	157
0,390	0,345	0,130	28	0,325	0,250	0,370	178
0,385	0,340	0,140	36	0,320	0,240	0,390	200
0,380	0,335	0,160	36	0,315	0,225	0,440	240
0,375	0,330	0,170	36	0,310	0,215	0,460	270
0,370	0,325	0,180	40	0,305	0,200	0,500	332
0,365	0,320	0,190	52	0,300	0,185	0,530	370
0,360	0,315	0,200	61	0,296	0,170	0,570	425
0,355	0,305	0,230	80	0,290	0,150	0,630	520
0,350	0,300	0,250	94	0,284	0,130	0,670	620
0,345	0,290	0,270	106	—	—	—	—

D_2 — оптическая плотность системы, γ — объемная доля осадителя, W — суммарная весовая доля полимера и \bar{M}_v — средний молекулярный вес ПВА.

Определение МВР на основании данных турбидиметрического титрования проводилось следующим образом: с помощью номограммы и интегральной кривой турбидиметрического титрования была составлена табл. 2 и по ее данным построена интегральная кривая МВР (рис. 2а), позволяющая получить дифференциальную кривую распределения (рис. 2б).

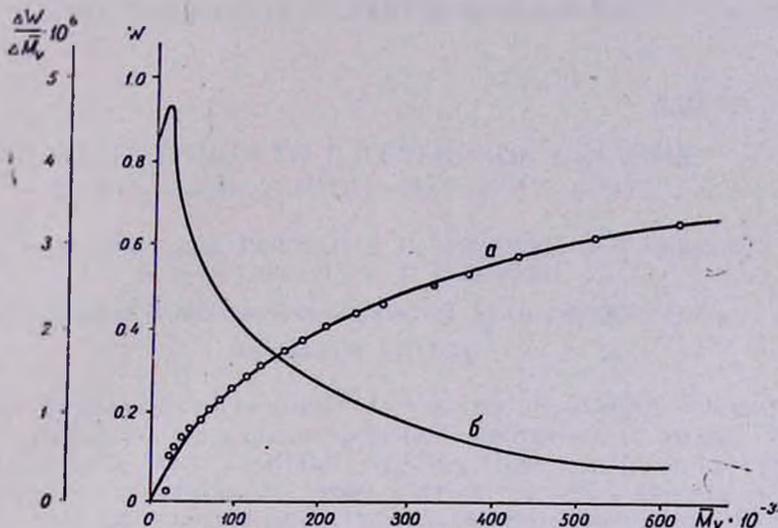


Рис. 2. а — интегральная кривая МВР ПВА ($\bar{M}_v = 200000$).
 б — дифференциальная кривая МВР ПВА ($\bar{M}_v = 200000$).

ՆՈՄՈԳՐԱՄ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ-ԿՇՌԱՅԻՆ
 ԲԱՇԽՈՒՄԸ ՈՐՈՇԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ Ե Ս. Լ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ

Պոլիվինիլացետատի տարբեր կոնցենտրացիաների նմուշների պլտորա-չափական տիտրման տվյալների հիման վրա կազմվել է պոլիվինիլացետատ-մեթանոլ-ջուր համակարգի համար նոմոգրամ, որը հնարավորություն է տալիս որոշելու պոլիվինիլացետատային նմուշների մոլեկուլյար-կշռային բաշխումը:

A NOMOGRAMM FOR POLYVINYLACETATE MOLECULAR
 WEIGHT DISTRIBUTION DETERMINATION

R. G. MELKONIAN and S. L. MKHITARIAN

A nomogramm has been constructed for the polyvinylacetate—methanol—water system on the basis of data obtained from turbidimetric titrations of polyvinylacetate samples of various concentrations with the purpose of providing a possibility for the molecular weight distribution of different polyvinylacetate samples.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 100.
2. А. И. Шатенштейн, Ю. Л. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 110.
3. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ (серия естеств. наук), № 2, 25 (1970).
4. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.28

О РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ
 Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — NaOH — H_2O ПРИ 0 и 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, А. П. ГЮНАШЯН, Э. А. САЯМЯН,
 Э. Б. ОГАНЕСЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VII 1974

Изучена растворимость в четверной системе Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — NaOH — H_2O при 0 и 20°. Установлено, что в системе происходит кристаллизация твердых фаз: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и твердых растворов между ортофосфатом и гидроксидом натрия, а также силикатом и ортофосфатом натрия. Проведено кристаллооптическое и термографическое исследование выделенных фаз, которое явилось также подтверждением их составов.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Известно, что каустическая сода, метасиликат натрия и фосфаты натрия входят в качестве составляющих компонентов во многие моющие композиции [1, 2]. При этом относительные их содержания варьируют в довольно широком диапазоне концентраций. Моющие композиции готовятся механическим смешением составляющих (Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , NaOH и др.).

С целью улучшения условий труда и соблюдения требований техники безопасности становится очевидной необходимость разработки способа получения гомогенной массы. Эта задача может быть решена выделением из растворов комплексного состава компонентов моющих композиций.

При исследовании диаграммы растворимости четверной системы Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — NaOH — H_2O мы предполагали возможность кристаллизации двойных химических соединений, твердых растворов или совместной кристаллизации фаз, которые могут явиться необходимыми комплексными составами.

Данная четверная система включает исследованные в литературе системы: Na_2SiO_3 — NaOH — H_2O [3, 4], Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O [5], Na_3PO_4 — NaOH — H_2O [6, 7]. Для построения четверной системы мы дополнительно исследовали системы Na_2SiO_3 — NaOH — H_2O и Na_3PO_4 — NaOH — H_2O при 0 и 20°, а также Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O при 0°.

Исследование систем проводили установлением равновесия в термостате при 0 и 20°. Исходными веществами служили $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и NaOH марки «ос.ч.». Равновесие устанавливали в течение месяца, после чего фильтрат отделяли от осадка и проводили анализ обеих фаз. SiO_2 определяли солянокислым методом, P_2O_5 —осаждением магнезиальной смесью в виде пирофосфата магния, Na_2O —на пламенном фотометре, OH —по разности.

Изотерма растворимости четверной системы изображена в виде проекции тетраэдра, вершины которого являются изобразительными точками составов Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и NaOH . Масштаб оси Na_3PO_4 увеличен в 2 раза при 0 и 20° .

Изотерма 0° . Результаты наших исследований показывают, что при 0° в системе Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — NaOH — H_2O кристаллизуются соединения состава: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

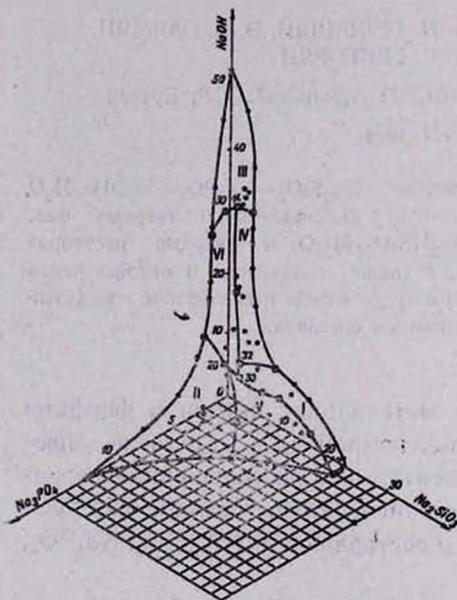


Рис. 1. Диаграмма растворимости 0° .

На рисунках: ● — Т. однофазные,

○ — двухфазные, □ — трехфазные.

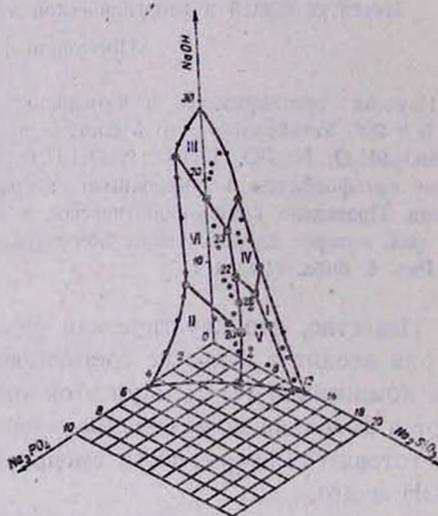


Рис. 2. Диаграмма растворимости 20° .

На диаграмме растворимости (рис. 1) имеются шесть полей кристаллизации, ограниченных линиями моновариантного равновесия: поле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IV), поля твердых растворов между метасиликатом и ортофосфатом натрия (V) и ортофосфатом и гидроксидом натрия (VI).

Изотерма 20° . На диаграмме растворимости 20° (рис. 2) также имеются шесть полей кристаллизации: поле выделения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ортосиликата натрия, твердых растворов между метасиликатом и ортофосфатом натрия и ортофосфатом и гидроксидом натрия.

Как видно из приведенных изотерм (рис. 1, 2), с изменением температуры количество фаз остается неизменным, некоторому изменению подвергаются размеры полей кристаллизации.

Для подтверждения данных химического анализа проведены кристаллооптические и термографические исследования твердых фаз из всех полей кристаллизации.

Данные кристаллооптического и термографического анализов осадков $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов хорошо согласуются с литературными данными.

Микроструктура осадка из области кристаллизации ортосиликата натрия (рис. 3а) выражена пластинчатыми кристаллами с показателем преломления 1,536.

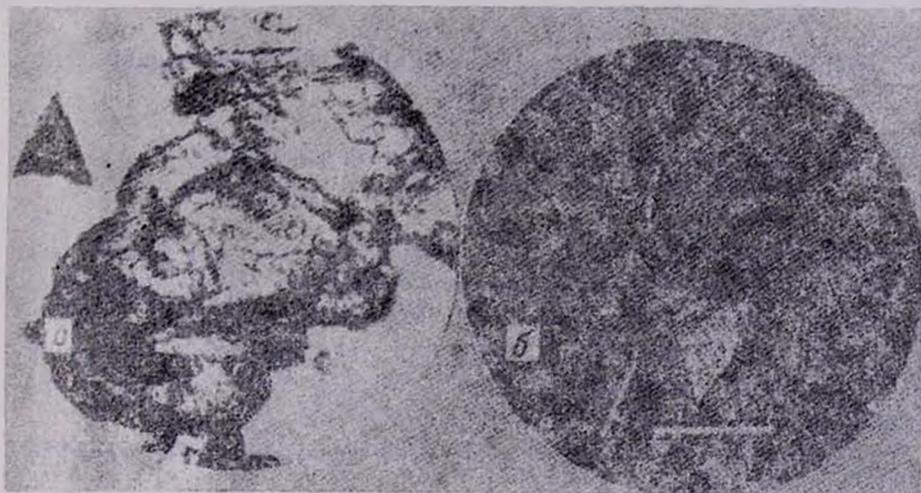


Рис. 3. Микроструктура осадков: а — $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

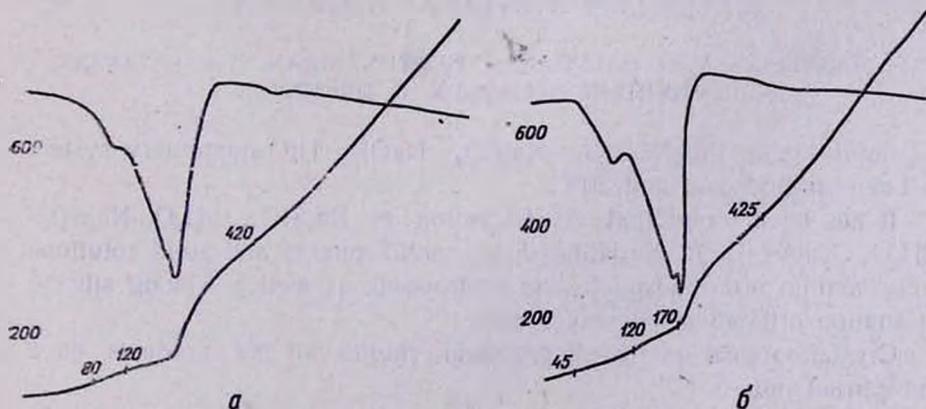
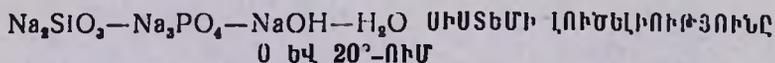


Рис. 4. Термограмма осадков: а — $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Микроструктура эвтонической точки (точка 32) совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3б) представлена тремя соединениями. Основную часть составляют зерна метасиликата натрия, дающие агрегаты, достигающие 60—80 мк, около 10—20% — призматические кристаллы твердого раствора между ортофосфатом и гидроксидом натрия размерами до 30—20 мк и в ширину до 50 мк. Отдельными крупными кристаллами представлен ортосиликат натрия (около 20%) в виде остроугольных пластинок со слабым двупреломлением.

На рис. 4 приведены термограммы указанных осадков.



Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ,
Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմը 0 և 20°-ում և Պարզվել է, որ սիստեմում հավասարակշռված հագեցած լուծույթներից բյուրեղանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ինչպես նաև պինդ լուծույթներ նատրիումի մեթասիլիկատի և օրթոֆոսֆատի միջև՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ և օրթոֆոսֆատի և հիդրօքսիդի միջև $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

Կատարված են անջատված ֆազերի բյուրեղագրությունից և թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրությունները:

SOLUBILITY IN THE $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$
QUATERNARY SYSTEM AT 0 AND 20°C

M. G. MANVELIAN, V. D. GALSTIAN, A. P. GYUNASHIAN, E. A. SAYAMIAN,
E. B. HOVHANESSIAN and K. G. GRIGORIAN

Solubility in the $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ quaternary system has been studied at 0 and 20°C.

It has been found that crystallization of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solid phases and solid solutions among sodium orthophosphate and hydroxide as well as among silicate and sodium orthophosphate takes place.

Crystalloptical and thermographical studies of the products have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берг, Поверхностноактивные вещества и мощные средства, М., 1960, стр. 211.

2. М. Г. Имаев, Фосфорсодержащие поверхностноактивные вещества и моющие средства, НИИТЭХИМ, М., 1965.
3. С. J. Baker, L. Jue, Phys. Chem., 12, 168 (1938).
4. С. J. Baker, L. Jue, Phys. Chem., 12, 168 (1938).
5. Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
6. W. C. Schröder, A. A. Berk, A. Gabriel, J. Am. Chem. Soc., 59, 1783 (1937).
7. B. Wendrow, K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 44, 1439 (1952).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ТБФ КРЕМНЕ- И ФОСФОМОЛИБДЕНОВЫХ И ВОЛЬФРАМОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСНЫХ РАСТВОРОВ

Г. М. ВОЛЬДМАН, А. Н. ЗЕЛИКМАН и С. В. ШАХБАЗЯН

Московский институт стали и сплавов

Поступило 11 XI 1976

Изучены закономерности экстракции гетерополисоединений кремния и фосфора с молибденом и вольфрамом трибутилфосфатом из перекисных растворов, содержащих ионы фтора. Показано, что введение последних в раствор приводит к разрушению гетерополисоединений молибдена и в результате к снижению $D_{\text{эк}}$. На экстракцию гетерополисоединений вольфрама ионы фтора не влияют.

Рис. 3, библиограф. ссылок 6.

Известно, что гетерополисоединения молибдена и вольфрама, образуемые с кремниевой и фосфорной кислотами, извлекаются из водных растворов различными нейтральными экстрагентами в виде недиссоциированных молекул. При этом коэффициенты распределения увеличиваются с повышением кислотности водной фазы. Экстрагенты, применяемые для извлечения гетерополикислот, можно расположить в следующий ряд по их экстракционной способности: спирты, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры [1].

В последнее время разработан способ глубокого разделения молибдена и вольфрама экстракцией ТБФ из перекисных растворов, в которых эти элементы не образуют совместных полимерных комплексов [2—4]. Поскольку в реальных растворах обычно присутствуют примеси кремния и фосфора, образующих в кислых растворах гетерополисоединения с молибденом и вольфрамом, а во многих случаях также примеси фтор-ионов, представляет интерес изучение экстракции гетерополисоединений из растворов, содержащих перекись водорода и ионы фтора.

Экспериментальная часть

В работе использованы гетерополисоединения марки «х.ч.» состава $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ (КМК), $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ (КВК), $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ (ФМК), $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ (ФМК).

Гетерополикислоты растворяли в дистиллированной воде, прибавляли перекись водорода (марки «ч.») из расчета $Me:H_2O_2=1:2$ и подкисляли азотной кислотой до pH 0,5 (оптимальный pH разделения Mo

и W ТБФ) [3, 4]. Затем добавляли раствор плавиковой кислоты с тем же значением рН. До заданного объема (50 мл) растворы доводили водой, подкисленной азотной кислотой, также до рН 0,5.

Экстракцию проводили при $V_{\text{орг}} : V_{\text{вод}} = 1 : 1$ в полиэтиленовой посуде неразбавленным трибутилфосфатом (марки «ч.») в течение 15 мин. при $20 \pm 2^\circ$, реэкстракцию—раствором, содержащим 10% NH_3 и 5% NH_4NO_3 .

Молибден и вольфрам определяли в рафинатах и реэкстрактах колориметрическим методом после разрушения перекисных соединений и удаления фтора.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что изучаемые гетерополикислоты экстрагируются ТБФ из слабокислых растворов в отсутствие перекиси водорода с очень высокими коэффициентами распределения ($\lg D > 3$). При экстракции из перекисных сред коэффициенты распределения резко снижаются. Присутствие фтор-ионов по разному влияет на экстрагируемость соединений молибдена и вольфрама.

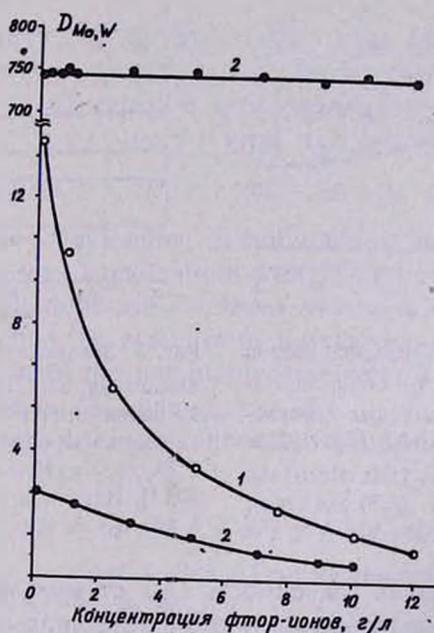


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Mo и W ($D_{\text{Mo, W}}$) от концентрации фтор-ионов в исходных перекисных растворах (рН_{исх} 0,52; $\text{Me} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$) при экстракции ТБФ. Исходные растворы: 1—КМК (5,25 г/л Mo); 2—КВК (10 г/л W); 3—молибдатный раствор (5,0 г/л Mo).

Сопоставление кривых, приведенных на рис. 1, показывает, что фтор-ионы сильно подавляют экстракцию кремнемолибденовой кислоты, что, очевидно, связано с тем, что они разлагают кремнемолибденовую кислоту [5], и в органическую фазу переходят прочие перокси-

фторокомплексы молибдена, например, состава $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{F}_2]^{2-}$ [6]. В результате при возрастании концентрации ионов F^- значения D_{Mo} для КМК приближаются к значениям при экстракции в аналогичных условиях из чистых молибдатных растворов, содержащих фтор-ионы (рис. 1, кр. 3). Экстрагируемость фосфорно-молибденовой кислоты также подавляется под действием фтор-ионов (рис. 2, кр. 1), что свидетельствует о разложении и этого гетерополи-комплекса.

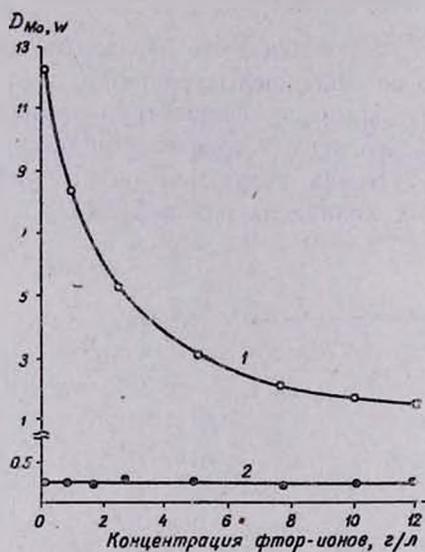


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Мо и W ($D_{\text{Mo}, W}$) от концентрации F^- в исходных перекисных растворах ($\text{pH}_{\text{исх}} 0,52$; $\text{Me} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$) при экстракции ТБФ. Исходные растворы: 1 — ФМК (5,25 г/л Мо); 2 — ФВК (10 г/л W).

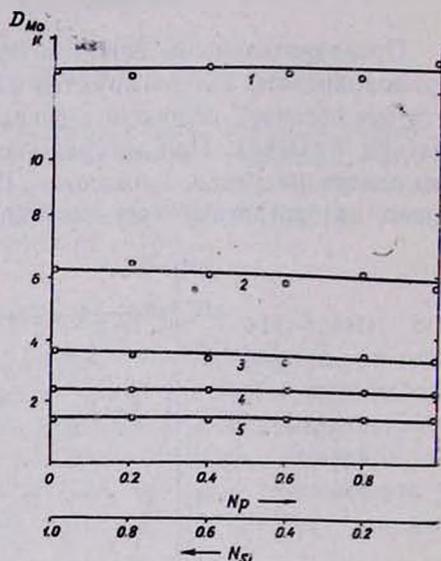


Рис. 3. Зависимость D_{Mo} от мольного отношения Si/P при экстракции ТБФ из перекисных растворов, содержащих разные количества F^- [$\text{pH} 0,52$; $\text{Mo} - 5,25$ г/л; $\text{Me} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$; $\text{Mo} : (\text{P} + \text{Si}) = 12 : 1$]. Исходные растворы: 1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 5; 4 — 7,5; 5 — 10 г/л F^- .

На рис. 3 показана зависимость D_{Mo} от мольного отношения Si/p в растворах, приготовленных из ФМК и КМК при постоянной суммарной концентрации молибдена, равной 5 г/л, и содержащих различные количества F^- . Как видно из рисунка, при постоянной концентрации фтор-ионов D_{Mo} не зависит от соотношения Si/P, увеличение концентрации ионов F^- приводит к снижению D_{Mo} . Из растворов изомольных смесей КМК и ФМК молибден экстрагируется так же, как и из растворов индивидуальных соединений при том же содержании F^- . Это еще раз подтверждает вывод о разложении КМК и ФМК в присутствии ионов фтора.

Коэффициенты распределения вольфрама при экстракции из растворов, приготовленных из КВК или ФВК (концентрация вольфрама в обоих случаях 10 г/л) и содержащих 2 моля перекиси водорода на

1 *г-ат* вольфрама, практически не зависят от концентрации фтор-ионов в растворе (рис. 1, кр. 2, рис. 2, кр. 2), хотя и сильно различаются между собой (740 для КВК и 0,25 для ФВК). Очевидно, что кремневольфрамовая и фосфорновольфрамовая кислоты более прочные, чем соответствующие гетерополисоединения молибдена, не разлагаются под действием ионов F^- в исследуемой области концентраций этих ионов.

ՀՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-
ԵՎ ՖՈՍՖՈՐՄՈԼԻՔՆԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԱՅԻՆ ՀԵՏԵՐՊՈԼԻԹՔՈՒՆԵՐԻ
ՏՐԻԲՈՒՏԻՎՖՈՍՖԱՏԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Մ. ՎՈԼԴՄԱՆ, Ա. Ն. ՉԵԼԻԿՄԱՆ և Ս. Վ. ՇԱՀՐԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մոլիբդեն և վոլֆրամ պարունակող սիլիցիումի և ֆոսֆորի միացությունների էքստրակցիայի օրինաչափությունները տրիբուտիլֆոսֆատով ֆտոր պարունակող օքսիդային լուծույթներից:

Յույց է տրված, որ ֆտոր-իոնի առկայությունը լուծույթներում բերում է մոլիբդեն պարունակող հետերոպոլիմիացությունների քայքայման, հետևաբար և D_{Mo} արժեքների նվազեցման:

Վոլֆրամ պարունակող հետերոպոլիմիացությունների վրա ֆտոր-իոններն ազդեցություն չունեն:

INVESTIGATION OF SILICONIC AND PHOSPHORIC MOLYBDENUM AND TUNGSTEN HETEROPOLYACID EXTRACTION WITH TRIBUTYLPHOSPHATE FROM FLUORINE CONTAINING OXIDE SOLUTIONS

G. M. VOLDMAN, A. N. ZELIKMAN and S. V. SHAHBAZIAN

The regularities of extraction of molybdenum and tungsten containing silicon and phosphorous combinations with tributylphosphate from fluorine containing oxide solutions are studied.

It was shown that the presence of fluorine-ion in the solutions leads to the decomposition of the heteropolycombinations of molybdenum and hence to a decrease in D_{Mo} values.

The fluorine-ions have no influence on tungsten containing heteropolycombinations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюни, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», 1975, стр. 326.
2. А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, В. С. Кагерманьян, Авт. свид. № 273972, от 3. IV. 1970.
3. А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, В. С. Кагерманьян, Г. Н. Зиберов, В. К. Румянцев, Авт. свид. № 507074 от 21. XI. 1975.
4. К. Я. Шапиро, В. В. Кулакова, Е. Д. Евстигнеева, Л. Е. Гуревич, ЖНХ, 20, 6, 1576 (1975).
5. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, Госхимиздат, М., 1962, стр. 400.
6. W. P. Griffith, T. D. Wilkins, J. Chem. Soc. (A) 397 (1968).

НОВЫЙ ВАРИАНТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА ПО ДЮМА-ПРЕГЛЮ

А. А. АБРАМЯН, А. Х. ХАНЗАДЯН и А. С. ТЕВОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 9 X 1975

Предложен новый вариант метода Дюма-Прегля для определения азота в органических соединениях, по которому навеску вещества сжигают в маленькой кварцевой пробирке в присутствии перманганата калия. Продолжительность анализа 25—30 мин. Ошибка определения ± 0.15 абс. %.

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

Наши исследования [1, 2] в области определения азота в органических соединениях по методу Дюма-Прегля привели к разработке нового варианта, по которому к навеске добавляется 25—30 мг порошка перманганата калия, являющегося источником кислорода и окислителем. Этим устраняется необходимость создания переменного наполнения в трубке для сжигания, упрощается техника выполнения анализа, сокращается продолжительность анализа, а самое главное, обеспечивается количественное окисление соединений, имеющих сложное строение, что не всегда возможно при применении метода Дюма-Прегля.

Настоящее исследование также имеет целью сокращение продолжительности и упрощение техники выполнения анализа по методу Дюма-Прегля.

Известно, что в методе Дюма-Прегля роль слоя окиси меди переменного наполнения трубки, а также следующего за ней слоя постоянного наполнения заключается в основном в окислении органического соединения, слой же CuO постоянного наполнения, помещенный в носовой части трубки для сжигания, окисляет оставшиеся в продуктах окисления следы органического соединения или образовавшиеся продукты пиролиза.

Исходя из того, что перманганат калия является источником кислорода, а продукт его термического распада—эффективным катализатором-окислителем, мы пришли к заключению, что добавление к навеске определенного количества перманганата калия сможет обеспечить количественное окисление даже трудно окисляющихся веществ. Наши исследования показали, что добавление к навеске 40 мг тонко измельченного порошка перманганата калия обеспечивает полноту деструкции органического вещества при отсутствии слоя окиси меди

переменного наполнения, а также 7-сантиметрового слоя постоянного наполнения. Таким образом, применение перманганата калия упрощает постоянное наполнение трубки для сжигания, ускоряет процесс окисления и сокращает продолжительность анализа.

Экспериментальная часть

Установка для определения азота по предложенному способу отличается от установки Дюма-Прегля лишь тем, что трубка для сжигания имеет боковую отводную трубку, соединенную с выходной трубкой аппарата Киппа, что делает прибор для определения азота более эластичным. Схема наполнения трубки для сжигания приведена на рисунке.

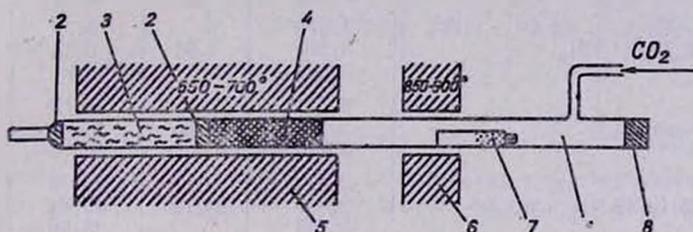


Рис. 1 — кварцевая трубка для сжигания с боковой отводной трубкой для ввода углекислого газа; 2 — асбестовая пробка длиной в 2—3 мм; 3 — проволока SiO длиной в 100 мм; 4 — ковш из восстановленной медной сетки длиной в 80 мм; 5 — электропечь разъемная, типа МА-2/20; 6 — электропечь разъемная, типа МА-Г/бр; 7 — кварцевая пробирка с навеской и $KMnO_4$; 8 — резиновая пробка.

Выполнение анализа. Навеску (2—4 мг) исследуемого вещества помещают в маленькую кварцевую пробирку, куда добавляют ~40 мг тонко измельченного порошка перманганата калия. Образующиеся при разложении анализируемых веществ окислы азота восстанавливаются металлической медью, излишек же кислорода, не вступивший в реакцию окисления, поглощается медью.

Пробирка с навеской и перманганатом калия помещается в ту часть трубки для сжигания, где обычно помещается сменяемое наполнение. Открытым концом пробирка направлена к носовой части трубки. Дальнейшая подготовка установки к сжиганию производится как обычно.

Сжигание проводится электропечью 6 при 800—850°. Постоянное наполнение нагревается до 650—700° электропечью 5. Разложение вещества проводят с предварительным пиролизом. Для этого передвигают электропечь 6 против направления углекислого газа, начиная от открытого конца пробирки. Скорость передвижения должна быть такой, чтобы в азстомер за 1 сек. поступало 2—3 пузырька газа. В эти условиях продолжительность сжигания составляет 10—15 мин. в за-

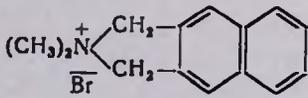
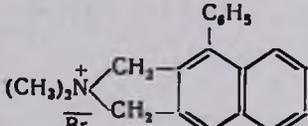
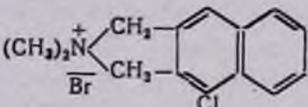
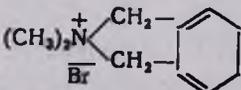
зависимости от состава и структуры вещества, а также от величины взятой навески. Анализ на азот проводят как обычно. Продолжительность анализа 25—30 мин. Ошибка определения $\pm 0,15$ абс. %.

Восстановленная медь достаточна для более чем 25 анализов. Восстановление меди и ее введение в трубку для сжигания не представляют трудности.

Точность и правильность метода проверены на ряде органических веществ (табл. 1).

Микроопределение азота в органических веществах, %

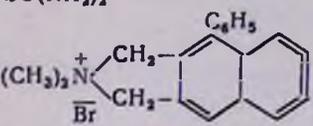
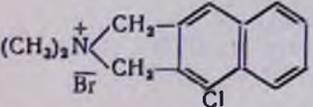
Таблица 1

Вещество	Навеска, мг	N, %		Ошибка, абс. %
		вычислено	найдено	
$H_2NC_6H_4SO_3H$	4,080	8,08	8,01	-0,07
	3,920		8,10	+0,02
	3,940		8,19	+0,11
$C_6H_5SO_2NH_2$	3,915	8,91	8,79	-0,12
	3,370		8,89	-0,02
	3,598		8,92	+0,01
$CO(NH_2)_2$	2,774	46,66	46,72	+0,06
	2,598		46,40	-0,26
	2,210		46,70	+0,04
$CH_3CO_2NH_2$	2,430	23,72	23,75	+0,03
	2,598		23,84	+0,12
	2,745		23,66	-0,06
	1,922	5,03	5,01	-0,02
	2,670		5,17	+0,14
	2,204		5,21	+0,19
	2,934	3,99	3,91	+0,02
	3,250		4,08	+0,09
	3,524		4,05	+0,06
	2,820	3,62	3,72	+0,10
	3,122		3,67	+0,05
	2,776		3,61	-0,01
	2,320	4,81	4,94	+0,13
	2,794		4,80	-0,01
	2,466		4,86	+0,05

Результаты статистической обработки полученных данных представлены в табл. 2.

Таблица 2

Статистическая обработка результатов определения азота в некоторых органических соединениях

Вещество	<i>n</i>	<i>s</i> · 10 ⁻⁴	<i>s_x</i> · 10 ⁻⁴	<i>α</i>	<i>t</i>	<i>ε</i>
H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	10	1430,0	452,2	0,95	2,228	±0,10
CO(NH ₂) ₂	9	2913,7	971,0	0,95	2,262	±0,22
	10	940,0	297,0	0,95	2,228	±0,07
	10	1030,0	325,7	0,95	2,228	±0,07

n — число определений, *s* — стандартное отклонение, *s_x* — средняя квадратичная погрешность среднего арифметического результата, *α* — доверительная вероятность, *t* — коэффициент Стьюдента, *ε* — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

ԱԶՈՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԴՅՈՒՄԱ-ՊՐԵԳՐԻ ԵՂԱՆԱԿԻ ՆՈՐ ՏԱՐԲԵՐԱԿ

Ա. Ա. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ, Զ. Խ. ԽԱՆՁԱԴՅԱՆ և Ա. Ս. ՔԵՎՈՍՅԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացությունների մեջ ազոտի միկրոորոշման Դյումա-Պրեգլի եղանակի նոր տարբերակ: Հետազոտվող նյութի կշռանքը այրում են այրման խողովակում տեղադրված կվարցե փորձանոթի մեջ մոտ 40 մգ կալիումի պերմանգանատի ներկայությամբ, որը ոչ միայն հանդիսանում է թթվածնի աղբյուր, այլև նրա շերմային քայքայման պրոդուկտը լավազույն կատալիզատոր-օքսիդիչ է: Կալիումի պերմանգանատի վերը նշված բանակը լիարժեք կփոխարինի փոփոխական CuO լցվածքին և հաստատուն լցվածքի CuO-ի առաջին շերտին: Հետևապես հաստատուն լցվածքը կազմված է պղնձի օքսիդի և մետաղական պղնձի շերտերից: Այսպիսով պարզեցված է այրման խողովակի հաստատուն լցվածքը և վերանում են այն բոլոր թերությունները, որոնք կապված են շերտերի թվի և երկարության հետ, արագանում է օքսիդացման պրոցեսը և կրճատվում է անալիզի տևողությունը:

Խողովակում տեղադրված պղնձի ցանցը (80 մմ) վերականգնում է միացության քայքայման ժամանակ առաջացած ազոտի օքսիդները և կլանում է օքսիդացման պրոցեսին շմասնակցած թթվածնի ավելցուկը: Անալիզի տևողությունը 25—30 րոպե է: Որոշման բացարձակ ճշմարտությունն է ±0,15%:

A NEW VARIANT OF THE DYUMA-PREGLE METHOD FOR THE DETERMINATION OF NITROGEN

A. A. ABRAHAMIAN, H. Kh. KHANZADIAN and A. S. TEVOSSIAN

A new variant of the Dyuma-Pregle method for the microdetermination of nitrogen in organic compounds has been proposed in which the sample is burned in a small quartz test-tube in the presence of potassium permanganate.

The duration of the analysis is from 25 to 30 minutes.

The absolute error amounts to $\pm 0,15\%$.

Л И Т Е Р Т У Р А

1. A. A. Абрамян, Л. Е. Погосян, Арм. хим. ж., 19, 188 (1966).
2. A. A. Абрамян, Р. А. Меграян, М. А. Казарян, Арм. хим. ж., 27, 706 (1974).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХ. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТА 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ
 В ПРОДУКТ 1,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА

А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН и С. М. ОГАНДЖАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

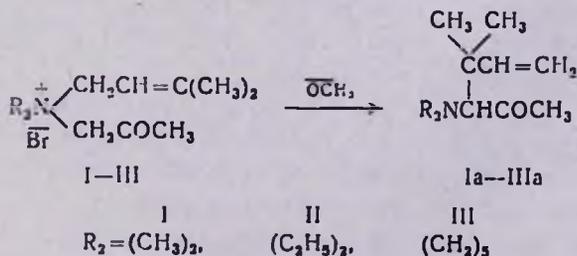
Поступило 20 X 1976

Установлено, что продукты 3,2-перегруппировки четырехзамещенного аммония, содержащего в качестве принимающей ацетонильную или карбалкоксиметильную группу, при нагревании изомеризуются в продукты 1,2-перегруппировки Стивенса.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

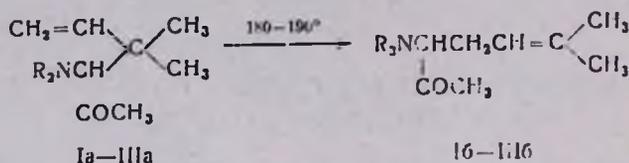
Аммониевые соли, содержащие наряду с ацетонильной [1] или карбалкоксиметильной [2] группу аллильного типа, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия или порошка едкого кали образуют продукты 3,2-перегруппировки Стивенса—ненасыщенные α -диалкиламинокетоны и эфиры α -диалкиламинокислот, соответственно.

Первоначальной целью исследования являлось распространение этой реакции на соли I—III, содержащие в качестве мигрирующей 3-метил-2-бутенильную группу. В результате реакции в вышеуказанных условиях были получены индивидуальные соединения, являющиеся продуктами 3,2-перегруппировки Стивенса (табл. 1). Об этом свидетельствовали данные ИК и ПМР спектроскопии, а также ГЖ хроматографии при 150°.

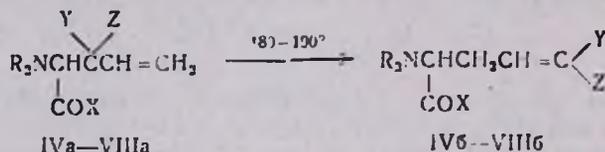


Однако ГЖХ при 170° указывала на наличие второго соединения, что свидетельствовало о термической изомеризации [3] соединений

Ia—IIIa. И действительно, после 15—20-минутного нагревания при 180—190° Ia—IIIa полностью изомеризуются в Ib—IIIb. Данные элементного анализа и молекулярного веса по титрации говорят о сохранении состава. В ИК и ПМР спектрах отсутствуют поглощения и сигналы концевой винильной группы, что свидетельствует в пользу изомеризации по схеме



Следовало ожидать, что описанные нами ранее соединения IVa—VIIa могут претерпевать аналогичную изомеризацию. И действительно, такой переход IVa—VIIIa в IVb—VIIIb имеет место.



	R	X	Y	Z
IV	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅
V	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
VI	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃
VII	CH ₃	OCH ₃	H	C ₆ H ₅
VIII	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃

Следует отметить, что в ИК спектре соединений I—III, VI, VIII двойная связь характеризуется слабой полосой при 1660—1670 см⁻¹, частично перекрывающейся сильной полосой (1720—1735 см⁻¹), относящейся к >C=O группе. Это подтверждается данными, полученными при помощи спектров комбинационного рассеяния. В спектрах КР двойная связь характеризуется полосой средней интенсивности при 1680 см⁻¹.

В случае амина Va изомеризация происходит очень трудно*—требуются более высокая температура (200—220°) и продолжительное нагревание, приводящие к осмолению.

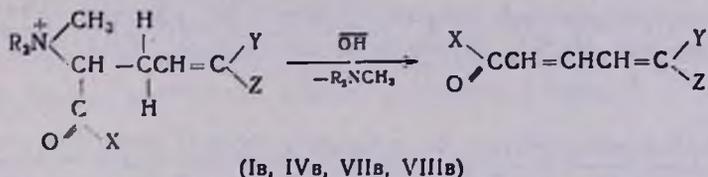
Наблюдение за ходом реакции велось при помощи хроматографирования через определенные промежутки времени.

Амины с карбалкоксиметильной группой (VIa—VIIIa) изомеризуются несравнимо труднее аминов Ia—IVa (табл. 2).

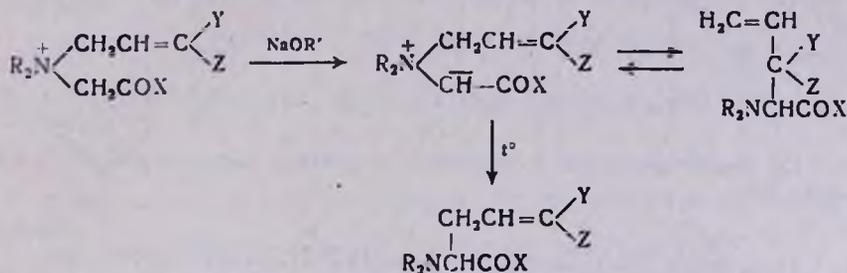
Структура продуктов термической изомеризации подтверждена образованием известных в литературе непредельных кетонов [4, 5] и

* Наличие Vb установлено лишь качественно по ГЖХ.

кислот [6, 7] в результате водно-щелочного расщепления их подметилатов Iв, IVв, VIIв и VIIIв (табл. 3).



Весьма возможно, что перегруппировка Стивенса является обратимым процессом и что продукт 3,2-перегруппировки результат кинетический, а 1,2-перегруппировки—термодинамический, поэтому при высокой температуре накапливается продукт термодинамически более выгодной реакции.



На скорость термической изомеризации определенное влияние оказывает природа алкильных групп у азота. Так, при переходе от диметильного аналога к диэтильному и пентаметиленовому изомеризация заметно ускоряется (табл. 2).

Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовали ПМР спектрометры «Perkin-Elmer R-12 и R-12В» (ПМР, 60 мц), ИК спектрометр UR-20, КР спектрометр Coderg «РНО» с лазерным источником возбуждения. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС.

ГЖ хроматографирование соединений проводилось на «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l = 1,2 \text{ м}$, $d = 6 \text{ мм}$). ТС хроматографирование подметилатов аминов Iб, IVб, VIIб и VIIIб проводилось на пластинках «Silufol UV-254» (проявление—парами иода) с использованием системы растворителей бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота = 10:7:3:1.

Общее описание

а) *Перегруппировка.* К 0,04 моля соли добавлялось 30—40 мл эфирной суспензии 0,08 моля алкоголята натрия. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. После оконча-

ния экзотермической реакции смесь нагревалась 15 мин. при 30—35°, затем добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$. Перегонкой выделялись продукты реакции (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие солей I—III с эфирной суспензией метилата натрия

Исходная соль (т. п. л., °С)	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, cm^{-1}
					С	Н	N	С	Н	N	
I (105—106)	Ia	86	69—71/11	1,4530	71,25	11,48	8,50	71,00	11,8	8,28	1645, 1719, 3043
II (110—112)	IIa	75	80—83/5	1,4570	72,71	12,71	7,46	73,00	12,60	7,10	1650, 1715, 3090
III (96—97)	IIIa*	86	120—125/12	1,4730	74,49	12,20	7,11	74,60	11,46	6,70	1647, 1725, 3095

* По данным ПМР, после вторичной перегонки вещество содержит ~30% вещества IIIб.

Таблица 2

Термическая изомеризация аминов Ia—IVa, VIa—VIIa при 180—190°

Исходный амин	Продукт изомеризации	Продолжительность, час	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	ИК спектр, cm^{-1} (КР спектр, cm^{-1})
Ia	Iб	0,3	90	76—77/5	1,4575	1720 (1680)
IIa	IIб	0,25	93	97—98/5	1,4592	1723 (1683)
IIIa	IIIб	0,2	95	110—111/4	1,4760	1720 (1683)
IVa	IVб	0,25	88	146—147/3	1,5420	1540, 1600, 1650, 1720, 3040, 3070, 3090
VIa	VIб*	35	60	75—76/5	1,4570	1720 (1683)
VIIa	VIIб	12	63	146—148/5	1,5375	1540, 1600, 1650, 1715, 3040, 3060, 3090
VIIIa	VIIIб	16	80	96—98/5	1,4505	1720 (1682)

* Содержит некоторое количество нами еще не идентифицированных примесей.

б) Термическая изомеризация. 0,03 моля соответствующего амина нагревалось определенное время при 180—190°, затем перегонялось (табл. 2).

в) Водно-щелочное расщепление подметилатов. Смесь 0,01 моля испытуемой соли и двойного мольного количества 20% водного раствора едкого кали нагревалась при 70—80° 0,5—1 час. Образующийся газообразный амин поглощался титрованным раствором соляной кис-

лоты. Затем реакционная смесь экстрагировалась эфиром, эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$. После отгонки эфира выделялись соответствующие диеновые кетоны.

Диеновые кислоты, образующиеся в случае солей VIIв и VIIIв, выделялись из реакционной среды подкислением и экстрагированием эфиром. Общее количество аминов приведено в табл. 3.

Таблица 3

Водно-щелочное расщепление иодметилатов Ia, IVв, VIIв и VIIIв

Иодметилат (т. пл., °C)	TCX R_f	Выход продуктов реакции, %		Т. пл., °C	Т. пл. 2,4-ди- нитрофенил- гидразона (се- микрбазона), °C
		аминный	неаминный		
Iв (135—136)	0,72	70	66	81—82/16*	210
IVв (113—114)	0,68	80	78	63**	(183)
VIIв (115—117)	0,75	76	71	161—165***	—
VIIIв (117—118)	0,71	86	78	101—102***	—

* Приводится т. кип. ** Из метанола. *** Из смеси вода—этанол.

Для некоторых соединений приводятся спектры ПМР.

α -Диметиламино- α -(1,1-диметилаллил)ацетон (Ia): 1,06 и 1,11 два с $[(CH_3)_2C=]$; 2,03 с (CH_3CO) ; 2,43 с $[N(CH_3)_2]$; 2,97 с (CHN) ; 4,7—5,1 м (АВ-часть АВХ-системы, $CH_2=$); 6,05 искаженный дд ($CH=$, Х-часть АВХ-системы).

α -Пиперидино- α -(1,1-диметилаллил)ацетон (IIIa): 0,93 и 0,98 два с $[(CH_3)_2C=]$; $\sim 1,2$ — $1,7$ м $[\beta, \gamma (CH_2)_3]$; 1,89 с (CH_3CO) ; ~ 2 — $2,7$ м $[\alpha (CH_2)_2]$; 2,83 с (CHN) ; 4,5— $5,0$ м [(АВ-часть АВХ-системы, $CH_2=$); 6 искаженный дд ($CH=$, Х-часть АВХ-системы).

α -Диметиламино- α -(3-метил-2-бутенил)ацетон (Iб): 1,6 м $[(CH_3)_2C=]$; 2,05 с (CH_3CO) ; 2,26 с $[N(CH_3)_2]$; 1,8— $2,3$ м (CH_2) ; 2,8 искаженный т ($J=7Hz$) (NCH); 5,10 т ($J=7Hz$, с дополнительным расщеплением) ($-CH=$).

α -Пиперидино- α -(3-метил-2-бутенил)ацетон (IIIб): 1,05— $1,65$ м $[\beta, \gamma (CH_2)_3, (CH_3)_2C=]$; 1,95 с (CH_3CO) ; 2,03— $2,63$ м $[\alpha (CH_2)_2, C-CH_2-C=]$; 2,85 искаженный т ($J \approx 7Hz$) (NCH); 4,93 т ($CH=$, $J=7Hz$, с дополнительным расщеплением).

Метилвый эфир 2-диметиламино-5-фенил-4-пентеновой кислоты (VIIб): 2,04 с $[N(CH_3)_2]$; $\sim 1,9$ — $2,4$ м ($CCH_2C=$); 3 искаженный т ($J=7Hz$) (NCH); 3,3 с (CH_3O) ; $\sim 5,6$ — $6,5$ м ($CH=CH$); 6,98 с (C_6H_5) .

Этиловый эфир 2-диэтиламино-5-метил-4-гексеновой кислоты (VIIIб) 0,94 и 1,05 два т ($\underline{CH_3}CH_2N, \underline{CH_3}CH_2O$); 1,5 м $[(CH_3)_2C=]$; 1,9— $2,8$ т ($\underline{CH_3}CH_2N, CCH_2C=$); 3,20 искаженный т ($J=7Hz$) (NCH); 3,95 к ($\underline{CH_3}CH_2O$); 5,00 т ($CH=$, $J=7Hz$, с дополнительным расщеплением).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՈՆԵՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXX. ՍՏԻՎԵՆՑԱՆ 3,2-ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԻՋՈՄԵՐՈՒՄԸ 1,2-ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ս. Մ. ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ

Ացետոնիլ խմբի հետ մեկտեղ γ , γ -դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—III) նատրիումի մեթիլատի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի եթերային սուսպենզիայի հետ փոխադրելիս ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման, բարձր ելքերով առաջացնելով չհագեցած α -դիալկիլամինակետոններ (Ia—IIIa): Վերջիններս, ինչպես նաև նախկինում մեր կողմից սինթեզված IVa, VIa—VIIIa միացությունները, 180—190° տաքացնելիս ենթարկվում են ջերմային իզոմերման, առաջացնելով նոր չհագեցած α -դիալկիլամինակետոններ և էսթերներ (I6—IV6, VI6—VIII6):

Ցույց է տրված նաև, որ I6, IV6, VII6 և VIII6 ամինների յոդմեթիլատների ջրահիմնային ճեղքումը բերում է հայտնի դիենային կետոնների և թթուների:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM
COMPOUNDS

CXXX. THERMAL ISOMERIZATION OF THE STEVENS 3,2-REARRANGEMENT
PRODUCTS INTO 1,2-REARRANGEMENT PRODUCTS

A. T. BABAYAN, S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANYAN
and S. M. OHANJANIAN

It has been shown that the Stevens 3,2-rearrangement products undergo thermal isomerization with the formation of 1,2-rearrangement products at 180—190°C.

Л И Т Е Р Т У Р А

1. С. Т. Қочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
2. С. Т. Қочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
3. R. W. Jemison, W. D. Ollits, Chem. Comm., 1969, 294.
4. P. G. Martin, Ann. chim., 4, 541 (1959).
5. R. Cornubert, H. G. Eggert, Bull. soc. chim. France, 1954, 531.
6. E. B. Reid, H. W. Sause. J. Chem. Soc., 1954, 516.
7. J. English, Jr., J. D. Gregory, Am. Chem. Soc., 69, 2123 (1947).

АМИНИРОВАНИЕ ДИИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 17 II 1976

Изучено взаимодействие диизопропенилацетилена (I) со вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в результате реакции образуются моно- и диаминированные продукты, причем первая молекула амина присоединяется в 1,4-положение с образованием алленового соединения, изомеризирующегося в присутствии натрия в сопряженный триенамин. По данным ГЖХ, продукты диаминирования являются смесью трех изомеров. При помощи ПМР, ИК и УФ спектроскопии, а также химическими методами доказано строение изомеров.

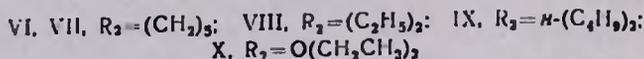
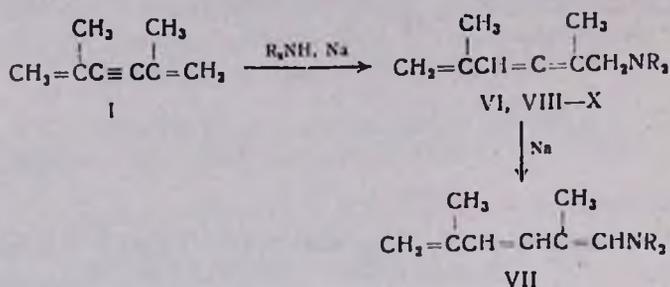
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В развитие работ по алкилированию аминов ненасыщенными соединениями [1, 2] нами изучено взаимодействие I с пиперидином (II), диэтиламином (III), дибутиламином (IV) и морфолином (V) в присутствии натрия. Показано, что при этом имеет место гладкое аминирование с образованием третичных моно- и диаминов (табл. 1, 2). Легче всех реагирует II. Взаимодействие эквимольных количеств I и II протекает экзотермично и заканчивается за 40 мин., приводя к продукту 1,4-присоединения—1-N-пиперидил-2,5-диметилгекса триену-2,3,5 (VI).

Винилалленовые амины получают также взаимодействием I с III, IV и V.

На примере взаимодействия I с II показано, что нагревание реакционной смеси в течение I часа после завершения экзотерма приводит к частичной изомеризации VI в 1-N-пиперидил-2,5-диметилгекса триен-1,3,5 (VII).

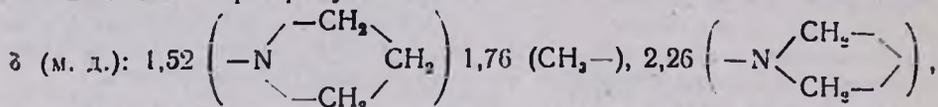
Отдельным опытом показано, что, действительно, под действием натрия VI при 80—90° за 4 часа изомеризуется в VII с 75% выходом [3—5]. Строение VII как 1,3,5-триенамина доказано получением 2,4-ДНФГ соответствующего альдегида с 71% выходом.



При аминировании I избытком вторичного амина (II или III) удается направить реакцию в сторону образования диаминов. При помощи ГЖХ показано, что продукт диаминирования является смесью трех изомеров (А, Б, В) в соотношении 1:3:6 (для II) и 2:1:3 (для III).

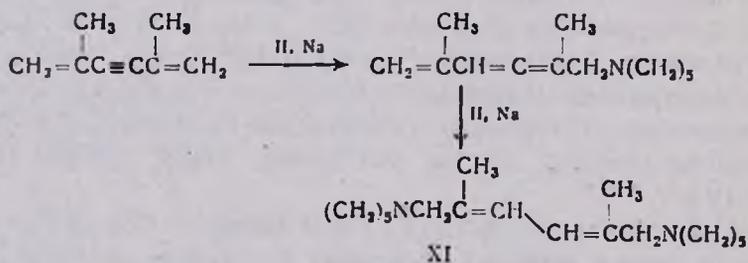
Основной компонент продукта диаминирования (В) в случае II является кристаллическим и легко выделяется из смеси.

В ПМР спектре продукта имеются сигналы с химическими сдвигами



2,82 (-CH₂-), 6,08 (*транс*, -CH₂=). Характер интегральной кривой соответствует количеству протонов.

Данные ИК, УФ (табл. 2) и ПМР спектроскопии позволяют приписать компоненту В структуру *транс*-1,6-ди-*N*-пиперидил-2,5-диметилгексадиена-2,4 (XI).

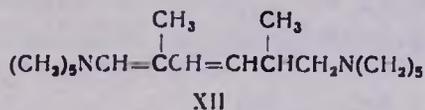


Исходя из факта легкой изомеризации винилалленовых аминов в 1,3,5-триенамины можно было предположить, что компоненты А и Б имеют енаминную структуру и образуются либо аминированием 1,3,5-триенаминов, либо изомеризацией компонента В в условиях реакции.

С целью проверки этого предположения было изучено взаимодействие VII с II. Установлено, что аминирование VII протекает с трудом, приводя к смеси А и Б в соотношении 4:1 с 18% выходом. Многократной перегонкой удалось довести содержание компонента А в смеси до 90%. В спектре ПМР смеси диаминов имеются сигналы с хими-

ческими сдвигами δ (м. д.): 1,52 $\left(\begin{array}{c} \diagup -\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$, 1,72 ($\text{CH}_3\text{C}-$),
 1,78 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,00 ($-\text{CH}-$), 2,28 $\left(\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$, 2,80 (>NCH_2-),
 4,92 ($=\text{CHC}-$), 6,02 ($\text{>NCH}=\text{}$), 6,75 ($=\text{CCH}=\text{}$).

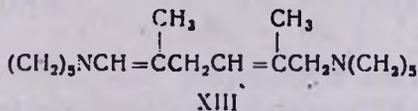
На основании этих данных компоненту А приписано строение 1,6-ди-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиена-1,3 (XII).



Строение XII доказано также получением 2,4-ДНФГ соответствующего аминокальдегида, выделенного в виде сульфата.

Компоненты А и Б в соотношении 1:2 нами были получены и изомеризацией XI при 130—140° в присутствии натрия. Многократной перегонкой содержание компонента Б в этой смеси удалось довести до 90%. В спектре ПМР этого изомера имеются сигналы с химическими

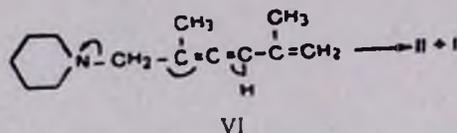
сдвигами δ (м. д.): 1,48 $\left(\begin{array}{c} \diagup -\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$, 1,70 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}-$),
 1,78 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{CN}<$), 2,28 $\left(\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$, 2,78 ($=\text{CCH}_2\text{C}=\text{}$), 2,90
 $(-\text{CH}_2\text{N}<)$, 6,01 ($-\text{CCH}=\text{}$), 6,12 ($\text{>NCH}=\text{}$). Следовательно, компонент Б представляет собой 1,6-ди-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиен-1,4 (XIII):



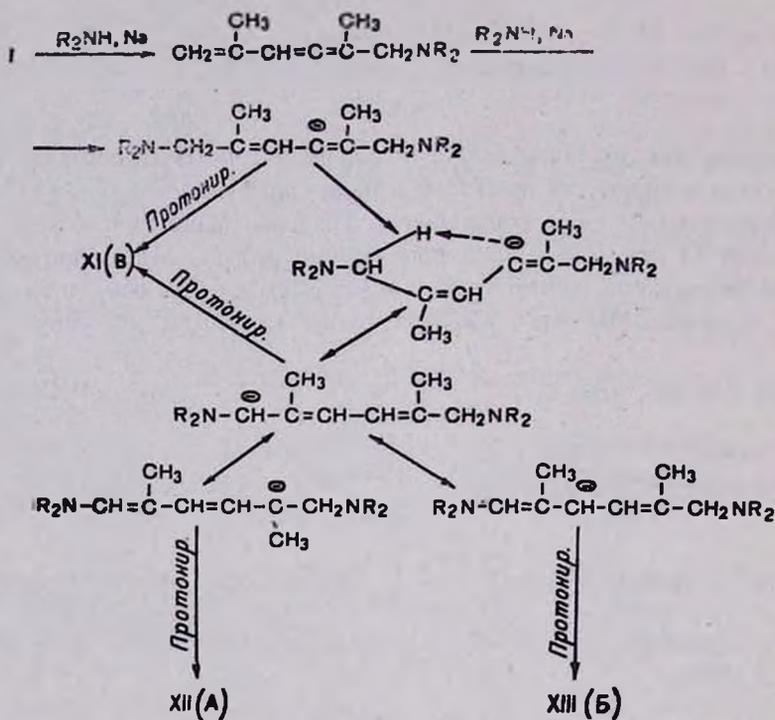
По аналогии с XII строение XIII доказано также получением 2,4-ДНФГ соответствующего аминокальдегида, выделенного в виде сульфата.

Интересное наблюдение нами сделано при изомеризации VI при высоких температурах. Показано, что после достижения реакционной смесью 100° начинается бурная экзотермическая реакция, температура повышается до 160°. В результате наряду с VII, выделенным с выходом 33,5%, получается также смесь диаминов XI, XII, XIII в соотношении 1:5:2 с выходом 35%. В продуктах реакции нами обнаружено также ~18% I.

Образование I и смеси диаминов XI—XIII свидетельствует об 1,4-отщеплении VI в условиях реакции



На основании экспериментальных данных нами предложена следующая схема образования диаминов:



Картина значительно осложняется при аминировании VIII и X пиперидином. В этом случае получается смесь шести изомерных диаминов, где также основным является кристаллический продукт, идентичный по структуре с XI.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры колонки 2000×3 мм, температура 100—280°, неподвижная фаза ПДЭГС, на хроматоне Н).

ИК спектры сняты на приборах ИКС-22 и Spectromot-2000, УФ спектры—на спектрофотометре СФ-16 ($\epsilon = 28500$ л/моль·см).

ПМР спектры сняты на спектрометрах Varian T-60 и Hitachi с рабочей частотой 60 мгц, растворитель—четырёххлористой углерод, внутренний этанол—ГМС или ГМДС.

Аминирование диизопропенилацетилен. Смесь 0,1 моля I, 0,1—0,4 моля II—V, 0,05 г неозона «Д» и 0,1—0,2 г натрия перемешивали 40—480 мин. Конец реакции определяли при помощи ГЖХ.

В опытах 1 и 6 имеет место экзотермическая реакция, температура реакционной смеси достигает 60—80°. В опыте 2 после прекращения саморазогревания реакционная смесь нагревается при 80° 1 час, при этом получается смесь VI и VII в соотношении 8:3. В опытах 3, 4 при достижении температуры 110° реакционная смесь охлаждается и прекращается перемешивание. Опыты 5, 7, 8, 9 проведены при нагревании реакционной смеси (табл. 1). После декантации с натрия перегонкой получены моно- и диаминированные продукты (табл. 2).

Аминирование диизопропенилацетилен

Таблица 1

№ опыта	Исходные реагенты	Условия реакции			Выходы продуктов, %	
		соотношение амин/олефин, моль	температура реакции, °С	продолжит. реакции, мин	моноамин	смесь диаминов (соотношение компонентов А, Б, В)
1		1:1	—	40	67	—
2	II + I	1:1	—	120	63	—
3		2:1	—	40	15	50 (1:3:6)
4		3:1	—	40	5	76 (1:3:6)
5		1:1	60	40	25	—
6	III + I	3:1	—	40	69	12 (2:1:3)
7		4:1	60	180	28	40 (2:1:3)
8	IV + I	1:1	110—120	360	47	—
9	V + I	3:1	130	480	34	—
10	II + VII	1:1	90—100	240	—	18 (4:1:0)
11	II + VI	1:1	—	40	—	84 (1:2:7)
12	III + VIII	1:1	—	40	—	61 (2:1:4)
13	II + VIII	1:1	—	40	—	88 (2:3:5:1:2:11)
14	II + X	1:1	—	40	—	82 (1:6:10:21:1:1)

Из смеси диаминов XI, XII, XIII количественно осаждаются белые игольчатые кристаллы, перекристаллизовывающиеся из этилового спирта.

XII. 2,4-ДНФГ сульфата аминокальдегида, т. пл. 67—68°. Найдено %: N 14,63. $C_{19}H_{29}N_5O_8S$. Вычислено %: N 14,37.

XIII. 2,4-ДНФГ сульфата аминокальдегида, т. пл. 81—82°. Найдено %: N 14,88. $C_{19}H_{29}N_5O_8S$. Вычислено %: N 14,37.

Изомеризация VI. а) 9,55 г (0,05 моля) VI в присутствии 0,05 г натрия при перемешивании нагревали при 80—90° 4 часа. Получено-

7,1 г (74,8%) VII. 2,4-ДНФГ, т. пл. 170—171° Найдено %: N 14,96. $C_{14}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: N 15,10. Контроль за ходом изомеризации проводили при помощи ГЖХ и ИК спектров.

б) 9,55 г (0,05 моля) VI и 0,05 г натрия при перемешивании нагревали. При достижении реакционной смесью $\sim 100^\circ$ начинается бурная экзотермическая реакция, температура достигает 160° . После охлаждения перегонкой получено 3,2 г (33,5%) VII и 4,7 г (34,9%) смеси XI, XII, XIII в соотношении 1:5:2 (по ГЖХ).

Таблица 2

Впервые описываемые соединения

Соединение	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найде- но, % N	Вычис- лено, % N	Т. пл. пикрата, °C	ИК спектры, cm^{-1} (УФ спектры, нм)
VI	90—92/1	1,5110	0,9199	7,71	7,34	132—133	880, 1616, 1937, 3037 (220)
VII	99—102/1,5	1,5205	0,8954	7,92	7,34	—	895, 1612, 1632, 1673
VIII	81—82/6	1,4881	0,8508	7,49	7,83	91—92	877, 1619, 1940, 3048 (220)
IX	109—111/3	1,4339	0,8549	6,28	5,96	—	892, 1625, 1960, 3040
X	106—107/4	1,5146	0,9715	7,85	7,25	147—148	880, 1630, 1960, 3040 (220)
XI	89—90*	—	—	10,43	10,15	169—170	1608, 1648 (246)
XII	156—157/2	1,5328	—	9,71	10,15	—	1632, 1675
XIII	160—161/3	1,5200	—	10,96	10,15	—	1638, 1682
Смесь XII : XIII : XI 1 : 3 : 6	160—162/3	—	—	9,07	10,15	—	(246)
Смесь XIV : XV : : XVI	115—117/1	—	—	10,74	11,11	—	
XVII	85*	—	—	10,36	10,61	162—163	1608, 1648
XVIII	82*	—	—	9,58	10,07	129	1610, 1650 (246)

* Т. пл. диамина.

Изомеризация XI. 13,8 г (0,05 моля) XI в присутствии 0,05 г натрия перемешивали при нагревании до $130—140^\circ$ 1 час. Получено 2 г (14%) смеси XII и XIII в соотношении 1:2 (по ГЖХ).

Взаимодействие II и III с винилалленовыми аминами. Смесь 0,1 моля VI, VIII или X, 0,1 моля II или III, 0,1 г натрия перемешивали.

В опытах 11, 12 температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до $75—90^\circ$. В опытах 13, 14 при достижении 90° реакционная смесь охлаждается. Перегонкой получили смесь изомерных диаминов (табл. 1, 2). В опыте 13 получили смесь шести изомерных диаминов с т. кип. $148—154^\circ/3$ мм. Найдено %: C 77,76; H 12,51; N 11,42. $C_{17}H_{32}N_2$. Вычислено %: C 77,27; H 12,12; N 10,61. В опыте

14 получили смесь шести изомерных диаминов с т. кип. 168—172°/3 мм. Найдено %: С 73,69; Н 10,20; N 10,14. $C_{17}H_{30}N_2O$. Вычислено %: С 73,38; Н 10,80; N 10,07. Из опытов 11, 13, 14 вымораживанием количественно выделены соответствующие XI, транс-I-N-диэтиламино-6-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиен-2,4 (XVII) и транс-I-N-морфолл-6-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиен-2,4 (XVIII) (табл. 2).

ԴԻԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՄԻՆԱՑՈՒՄԸ
ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԽԱՍՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՔՅԱՆ, Է. Ա. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիհլոպրոպենիլացետիլենի փոխազդեցությունը երկրորդային ամինների հետ նատրիումի կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ: Յուրյ է տրված, որ արդյունքում ստացվում են մոնո- և դիամինացված արգասիքներ, ընդ որում ամինի առաջին մոլեկուլը միանում է 1,4-դիրքում: Առաջացած ալենային կառուցվածքով միացությունը նատրիումի ներկայությամբ իզոմերվում է տրինամինի: Դիհլոպրոպենիլացետիլենի դիամինացումը բերում է երեք իզոմերների խառնուրդի առաջացման:

AMINATION OF DIISOPROPENYLACETYLENE WITH
SECONDARY AMINES

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

The interaction of diisopropenylacetylene with secondary amines in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been studied.

It has been shown that mono and diaminated products are formed, the first amine molecule being added in position 1,4. The vinylallene formed as a result of this reaction is isomerized into a trienamline.

The diamination of diisopropenylacetylene brings to the formation of a mixture of three isomers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Արմ. քիմ. ժ., 20, 423 (1967).
2. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Վ. Ասրատյան, Ի. Գ. Տոխյան, Արմ. քիմ. ժ., 28, 472 (1975).
3. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Արմ. քիմ. ժ., 20, 275 (1967).
4. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Արմ. քիմ. ժ., 24, 971 (1971).
5. J. Sauer, H. Prahl, Tetrah. Lett., 1966, 2863.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ- α -ХЛОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АИРИЯН и М. Г. ИНДЖИҚЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1976

Показано, что алкилхлорметиловые эфиры при нагревании с тетра-*n*-бутилдибораном образуют продукт восстановления—метилалкиловый эфир и хлор(ди-*n*-бутил)боран. В случае алкил- α -хлоралкиловых эфиров реакция с саморазогреванием протекает уже при комнатной температуре.

Табл. 1, библиографических ссылок 18.

Несмотря на большое число работ, посвященных α -хлоралкиловым эфирам, непосредственное взаимодействие их с боранами не изучалось.

Имеется ряд исследований, посвященных реакциям боринатов и триалкилборанов с метилдихлорметиловым эфиром в присутствии оснований—алкоголятов или метиллития [1—5]. Все эти превращения происходят через промежуточное образование из хлороэфиров карбенов или карбанионов.

Изучено также поведение метилхлорметилового эфира по отношению к треххлористому бору. Джерардом с сотр. [6] было показано, что при этом получается боркислородный комплекс, разлагающийся при пиролизе с выделением хлористого метила.

Джерард и др. [7] установили, что дикротиловый эфир уже при -80° также образует комплекс с треххлористым бором, который при нагревании разлагается по карбкатионному механизму с образованием хлористого кротила и дихлоркротилборината.

Брауном с сотр. и нами было показано, что совершенно иначе реагируют кротиловые эфиры с боранами, образуя в случае диборана [8] и тетра-*n*-бутилдиборана [9] продукты гидроборирования-расщепления, а в случае три-*n*-бутилборана—пералкилирования-расщепления [10].

Исходя из сказанного нам казалось интересным изучить поведение алкил- α -хлоралкиловых эфиров по отношению к тетра-*n*-бутилдиборану.

Об одном примере такого взаимодействия нами недавно было кратко сообщено. Оказалось, что бутилхлорметиловый эфир [11] при нагревании с тетра-*n*-бутилдибораном при 150° образует метилбутиловый эфир и хлор(ди-*n*-бутил)боран.

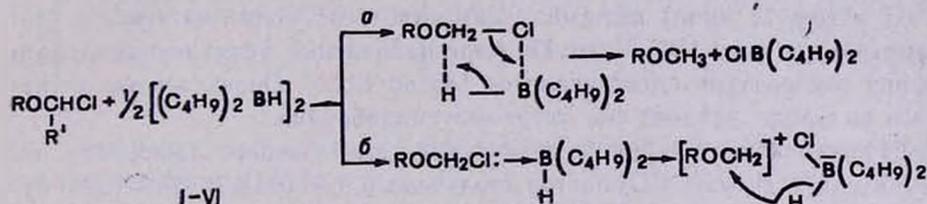
Настоящая работа, являющаяся продолжением исследований в этой области, посвящена взаимодействию эфиров I—IX с тетра-*n*-бутилдибораном (табл.).

Как видно из таблицы, легкость реагирования с тетра-*n*-бутилдибораном растет при переходе от этилхлорметилового эфира [1] к *n*-пропильному аналогу II. Если в первом случае 40-часовое нагревание эфира с половинным мольным количеством тетра-*n*-бутилдиборана приводит к образованию $\sim 40\%$ продукта восстановления—метилэтилового эфира, то во втором уже в течение 26 час. получается 67% метилпропилового эфира.

Еще большее облегчающее действие оказывает разветвление в α -положении связанного с кислородом радикала. Так, уже при 8-часовом взаимодействии тетра-*n*-бутилдиборана с *изо*-пропилхлорметилэфиром (III) было получено $\sim 61\%$ продукта восстановления.

На примере соединений IV—V установлено заметное влияние температуры на легкость протекания реакции. Так, выход продукта восстановления IV при 100° в течение 26 час. составляет 57%, а при 130° —18 час. и 150° —8 час.—69%. Картина не меняется при переходе к V.

Для образования метилалкиловых эфиров из алкилхлорметилового эфира под действием тетра-*n*-бутилдиборана могут быть предложены схемы (а) и (б), включающие в себя координацию бора с молекулой хлорэфира за счет атома хлора.



R = C₂H₅ (I), *n*-C₃H₇ (II), *l*-C₃H₇ (III), *n*-C₅H₁₁ (IV); *l*-C₃H₇ (V), C₆H₁₃ (VI);
 R' = H (I—VI), R = C₂H₅, R' = C₃H₇ (VII); R = C₄H₉, R' = CH₃ (VIII);
 R = C₃H₇, R' = C₂H₅ (IX).

Схема (а) включает в себя одновременный с координацией гидридный перенос по четырехчленному циклическому механизму. Согласно же схеме (б), получившийся комплекс диссоциирует по связи C—Cl с образованием мезомерного алкоксиметиленового катиона. Последний отрывает гидридный ион от получающегося при диссоциации борениевого аниона.

Как видно из приведенных схем, независимо от пути протекания реакции она должна облегчаться с увеличением подвижности атома хлора в молекуле хлорэфира. В соответствии с этим находятся приведенные выше данные по реагированию с тетра-*n*-бутилдибораном соединений I—III.

С приведенными схемами согласуется и исключительная легкость взаимодействия с тетра-*n*-бутилдибораном вторичных хлорэфиров VII—IX.

Реакция этил- α -хлорбутилового эфира (VII) с тетра-*n*-бутилдибораном протекает с саморазогреванием. Температура смеси поднимается до 98° . После 25—30 мин. стояния перегонкой получено 81% этил-

бутилового эфира. Аналогичная картина наблюдается и в случае бутил- α -хлорэтилового эфира с атомом хлора в более короткой цепи.

Легкость реагирования вторичных хлорозэфиров с тетра-*n*-бутилдибораном позволяет рекомендовать эту реакцию в качестве удобного препаративного пути получения хлор(ди-*n*-бутил)борана.

Нам не удалось ввести в реакцию с тетра-*n*-бутилдибораном при 130° трет. бутилхлорид. Не увенчалась успехом и попытка осуществить взаимодействие между *изо*-амилхлорметиловым эфиром и три-*n*-бутилбораном при 150°.

Экспериментальная часть

Строение полученных диалкиловых эфиров подтверждено ГЖХ (сравнением с известными образцами), а хлор(ди-*n*-бутил)борана—сравнением физических констант с литературными и определением молекулярного веса титрованием.

Опыты проводили под аргоном.

1. *Взаимодействие изо-амилхлорметилового эфира (V) с тетра-*n*-бутилдибораном.* Смесь 6,0 г (0,0238 моля) тетра-*n*-бутилдиборана и 6,5 г (0,0477 моля) *изо*-амилхлорметилового эфира нагревали при температуре бани 150° 8 час. По мере накопления метил-*изо*-амилового эфира температура смеси упала от 148 до 122,5°. Определением активного водорода найдено 6% тетра-*n*-бутилдиборана.

Перегонкой в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO₂-ацетон, получено 4,9 г (64%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 72—73°/18 мм, n_D^{20} 1,4220 [12]. Найдено %: С 59,45; Н 11,19; В 6,51; Cl 21,1. C₈H₁₈BCl. Вычислено %: С 59,81; Н 11,21; В 6,85; Cl 22,1. Найдено $M_{\text{по титр.}}$ 160. Вычислено M 160,5.

Обратно получено 1,3 г (20%) исходного *изо*-амилхлорметилового эфира.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 3,5 г (71,8%) метил-*изо*-амилового эфира с т. кип. 85—87°/мм, n_D^{20} 1,3850 [16].

Остальные опыты с алкилхлорметиловыми эфирами проведены аналогично этому (табл.).

2. *Взаимодействие этил- α -хлорбутилового эфира (VII) с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 5,5 г (0,0216 моля) тетра-*n*-бутилдиборана при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 5,9 г (0,0432 моля) этил- α -хлорбутилового эфира. Спустя 10 мин. наблюдается сильное саморазогревание смеси (до 98°). После 25—30-минутного стояния определением активного водорода в реакционной смеси найдено 6,8% тетра-*n*-бутилдиборана.

Перегонкой выделено 5,1 г (73,5%) хлор(ди-*n*-бутил)борана и 0,8 г (13,6%) исходного этил- α -хлорбутилового эфира.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 3,6 г (81,8%) этилбутилового эфира с т. кип. 86—87°/650 мм, n_D^{20} 1,3810.

Взаимодействие тетра-*n*-бутилдиборана с хлорозфирами ROCHR'
 $\begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$

Соединение	R	R'	Условия опыта		ROCH ₂ R'				Выход (C ₄ H ₉) ₂ BCl, %	Вернувшийся эфир, %
					выход, %	т. кип., °C/650 мм	n _D ²⁰	температура		
I	C ₂ H ₅	H	100°	40 ч.	43,5	—	—	—	38,0	—
II	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	100°	26 ч.	67,0	35—36	1,3620	13	61,4	31,0
III	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	100°	8 ч.	61,5	28—30	1,3600	14	56,0	27,7
IV	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	100°	26 ч.	57,2	93—94	1,3875	15	52,1	16,6
			130°	18 ч.	69,0				63,0	15,6
			150°	8 ч.	73,6				68,0	20,0
V	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	H	100°	40 ч.	59,0	85—87	1,3850	16	55,0	18,0
			130°	10 ч.	65,0				60,0	14,6
			150°	8 ч.	71,8				64,0	20,0
VI	C ₆ H ₁₃	H	150°	8 ч.	80,0	121—123	1,3980	15	75,7	9,0
VII	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇			81,5				73,6	13,6
VIII	C ₄ H ₉	CH ₃	комн.	45 мин.	83,9	86—87	1,3810	17	73,0	7,7
IX	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅			83,3	84—85	1,3800	18	73,5	15,0

Остальные опыты с алкил- α -хлоралкиловыми эфирами проводили аналогично этому (табл.).

ԱԿԻԼ- α -ՔԼՈՐԱԿԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ակիլքլորմեթիլ եթերները տաքացման պայմաններում տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերականգնման, առաջացնելով համապատասխան մեթիլակիլ եթեր և քլոր-(դի-*n*-բուտիլ)բորան: Նույն արդյունքն է ստացվում նաև ակիլ- α -քլորակիլ եթերների և տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի փոխազդեցության ժամանակ: Սակայն, ի տարբերություն ակիլքլորմեթիլ եթերների, ակիլ- α -քլորակիլ եթերների փոխազդեցությունն ընթանում է արդեն սենյակային ջերմաստիճանում և ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ:

THE INTERACTION OF ALKYL- α -CHLOROALKYL ETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

H. B. BAGHDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of alkylchloromethyl ethers with tetra-*n*-butyldiborane with heating leads to the reduction of the

formers yielding the corresponding methylalkylether and chloro(di-*n*-butyl)borane. The same result is also obtained when alkyl- α -chloroalkyl ethers are interacted with tetra-*n*-butyldiborane with the difference that in the latter case reaction takes place at room temperature and with evolution of heat.

Л И Т Е Р Т У Р А

1. H. C. Brown, B. A. Carlson, J. Org. Chem., 38, 2422 (1973).
2. H. C. Brown, B. A. Carlson, J. Organometal. chem., 54, 61 (1973).
3. H. C. Brown, J.-J. Katz, B. A. Carlson, J. Org. chem., 38, 3968 (1973).
4. B. A. Carlson, J.-J. Katz, H. C. Brown, J. Organometal. chem., 67, C-39 (1974).
5. A. Suzuki, S. Nozawa, M. Miyaura, M. Itoh, Tetrah. Lett., 1969, 2955.
6. J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1957, 377.
7. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Sitwer, J. Chem. Soc., 1957, 1647.
8. H. C. Brown, R. M. Callivan, Jr., J. Am. Chem. Soc., 90, 2906 (1968).
9. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 120 (1975).
10. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 116 (1975).
11. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 809 (1974).
12. В. Джерард, Химия органических соединений бора, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 104.
13. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 800.
14. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 756.
15. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 618.
16. Словарь орг., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 748.
17. Norris, Rigby, J. Am. Chem. Soc., 54, 2097 (1932).
18. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 619.

УДК 542.91+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XLV. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛТИО)-4-ОКСИ-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

М. С. КРАМЕР, Н. Г. КАРАПЕТЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН и А. А. АРОЯН

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

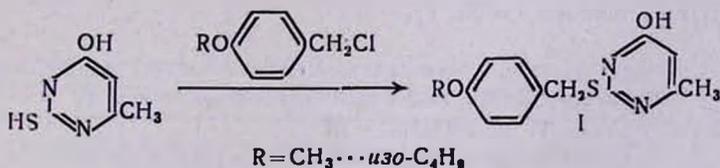
Поступило 1 IX 1976

Исследовано взаимодействие 6-метил-2-тиоурацила с *n*-алкоксибензилхлоридами и превращение полученных оксипириимидинов соответственно в хлор- и диэтиламино-производные.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

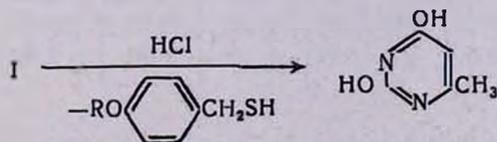
В литературе имеются данные, указывающие на то, что введение в положение 2 молекул 5- или 6-метил-4-диалкиламинопириимидинов хлорбензилтиогруппы приводит к соединениям ДГ-428, ДГ-435, обладающим определенным ингибирующим эффектом на некоторые опухоли [1, 2].

В поисках новых противоопухолевых соединений нам представлялось интересным синтезировать аналоги вышеприведенных препаратов. С этой целью было исследовано взаимодействие 6-метил-2-тиоурацила [3] с *n*-алкоксибензилхлоридами, приводящее к 2-(*n*-алкоксибензилтио)-4-окси-6-метилпириимидинам I.

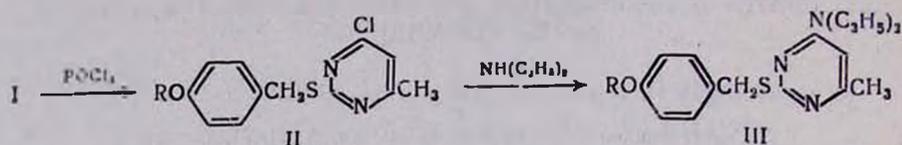


Реакция проводилась как в водном растворе диоксана с применением едкого натра, так и в среде абс. этанола с использованием алкоголята натрия. Применение второго метода сокращает время реакции, упрощает обработку и обеспечивает выходы I до 80—85% [1, 4].

Строение I установлено образованием 6-метилурацила [5] и алкоксибензилмеркаптанов при гидролизе I конц. соляной кислотой.



Нагреванием 4-оксипиримидинов I с хлорокисью фосфора в присутствии пиридина синтезированы соответствующие 4-хлорпроизводные II, которые взаимодействием с диэтиламином в автоклаве при 160—170° превращены в 2-(*n*-алкоксибензилтио)-4-диэтиламино-6-метилпиримидины III. Гидрохлориды, полученные действием эфирного раствора хлористого водорода на основания III, оказались маслообразными продуктами, не растворимыми в воде.



Испытаниями противоопухолевой активности 4-оксипиримидинов I установлено, что эти соединения обладают слабой антибластической активностью в отношении С-45 крыс, угнетая рост опухоли на 30—59%, в отношении же мышинных опухолевых штаммов они активности не проявляют.

Экспериментальная часть

Чистота синтезированных пиримидинов II и III проверена хроматографированием на силуфол в системе эфир—петролейный эфир (3:1).

2-(n-Алкоксибензилтио)-4-окси-6-метилпиримидины (I). К раствору алкоголята натрия, приготовленного из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 150 мл абс. этанола, прибавляют 0,1 моля 6-метил-2-тиоурацила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане при перемешивании 2 часа, затем охлаждают, медленно прикапывают 0,1 моля *n*-алкоксибензилхлорида и нагревание продолжают до нейтральной реакции. Выпавшие кристаллы I отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют из этанола (табл. 1).

Таблица 1
2-(*n*-Алкоксибензилтио)-4-окси-6-метилпиримидины (I)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	S	N	S
CH ₃	85,7	175—176	11,00	12,70	10,68	12,22
C ₂ H ₅	80,5	188—190	10,51	11,35	10,13	11,60
C ₃ H ₇	82,4	194—195	9,27	11,42	9,64	11,04
<i>н</i> зо-C ₃ H ₇	80,6	182—183	9,93	10,65	9,64	11,04
C ₄ H ₉	78,2	206—207	9,63	10,01	9,21	10,53
<i>н</i> зо-C ₄ H ₉	85,5	215—216	9,52	10,84	9,21	10,53

2-(*n*-Аллоксибензилтио)-4-хлор-6-метилпиридину (II). Смесь 0,03 моля I, 46,0 г (0,3 моля) хлорокиси фосфора и 2,5 г (0,03 моля) пиридина нагревают на водяной бане 10—12 час. По окончании реакции избыток хлорокиси фосфора отгоняют, остаток выливают на лед, маслянистый слой экстрагируют эфиром, промывают 10% раствором едкого натра и водой. Эфирные экстракты высушивают над сульфатом натрия, эфир отгоняют, а вещество II перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2
2-(*n*-Аллоксибензилтио)-4-хлор-6-метилпиридину (II)

R	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	R _f	Найдено, %	Вычислено, %
				Cl	
CH ₃	78,4	190—195	0,64	12,25	12,62
C ₂ H ₅	72,5	200—202	0,58	12,44	12,02
C ₃ H ₇	73,6	210—215	0,71	11,10	11,48
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	75,4	205—207	0,53	11,64	11,48
C ₄ H ₉	74,8	220—225	0,62	10,56	10,98
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	72,5	225—230	0,69	10,52	10,98

2-(*n*-Аллоксибензилтио)-4-диэтиламино-6-метилпиридину (III). 0,01 моля II нагревают с 2,2 г (0,03 моля) диэтиламина в 30 мл этанола в автоклаве при 160—170° 5—6 час. Затем к содержимому автоклава прибавляют воду, маслянистый слой экстрагируют эфиром, промывают 5% раствором едкого натра, водой и высушивают над сульфатом натрия. Остаток перегоняют в вакууме после отгонки эфира (табл. 3).

Таблица 3
2-(*n*-Аллоксибензилтио)-4-диэтиламино-6-метилпиридину III

R	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
CH ₃	83,5	210—215	0,58	63,85	7,15	13,60	64,32	7,30	13,24
C ₂ H ₅	81,4	220—224	0,52	65,56	8,01	12,46	65,22	7,60	12,68
C ₃ H ₇	80,5	230—232	0,61	66,47	8,02	12,26	66,04	7,88	12,16
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	82,6	225—227	0,57	66,24	8,20	12,48	66,04	7,88	12,16
C ₄ H ₉	80,5	240—245	0,62	66,98	8,35	12,25	66,81	8,13	11,69
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	83,2	235—236	0,55	66,91	8,36	11,72	66,81	8,13	11,69

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XLV. 2-(պ-ԱԿՕՔՍԻՐԵՆԶԻԹԻՈ)-4-ՕՔՍԻ-6-ՄԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ, Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ֆ. Գ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 6-մեթիլ-2-թիուրացիլի փոխազդեցությունը պ-ալկոքսիբենզիլքլորիդի հետ ինչպես ջրային դիօքսանում նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ, այնպես էլ նատրիումի ալկոհոլատի օգտագործմամբ բացարձակ սպիրտում: Ստացված 2-(պ-ալկոքսիբենզիլթիո)-4-օքսի-6-մեթիլպիրիմիդինները վեր են ածվել համապատասխան քլորիդներու վերջիններիս փոխազդմամբ դիէթիլամինի հետ 160—170°-ում ստացվել են դիէթիլամինածանցյալներ:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XLV. SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2-(*p*-ALKOXYBENZYLTHIO)-4-OXY-6-METHYLPYRIMIDINES

M. S. KRAMER, N. G. KARAPETIAN, F. G. ARSENIAN and H. A. HAROYAN

The interaction of 6-methyl-2-thiouracyl with *p*-alkoxybenzyl chlorides has been studied. The oxypyrimidines obtained have been converted into the corresponding chlorinated and diethylamine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. C. Koppel, R. H. Springer, R. K. Robins, C. C. Cheng, J. Org. Chem., 27, 181 (1962).
2. K. Westval, R. Bierling, Naturwissenschaften, 46, 230 (1959).
3. H. M. Foster, H. R. Snyder, Org. synth., 35, 80 (1955).
4. C. Barkenbus, E. B. Friedman, R. K. Flege, J. Am. Chem. Soc., 49, 2549 (1927).
5. J. J. Donleavy, M. A. Kise, Org. synth., Coll. vol. II, 422 (1943).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОРНЕЙ BRYONIA ALBA.
МАЛОПОЛЯРНЫЕ КИСЛОТЫ

А. Г. ПАНОСЯН, Г. М. АВЕТИСЯН, Э. Р. ДИЛАНЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 1 IX 1976

Показано, что экстракт, полученный при обработке корня *B. alba* петролевым эфиром, содержит две фракции кислотного характера. Менее полярная из них представляет собой фракцию из 23 свободных жирных кислот, основными компонентами которой являются пальмитиновая и олеиновая кислоты. Остальные кислоты, составляющие менее 30% фракции, представляют собой смесь насыщенных и ненасыщенных $n-C_{12}-C_{24}$ кислот. Более полярная фракция, являющаяся пентациклической трипереновой оксикислотой, идентифицирована как бринолевая кислота.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Корень *Bryonia alba* с древних времен использовался во многих странах для лечения различных заболеваний [1]. Однако в химическом плане он до сих пор еще мало изучен.

Ранние работы по изучению химического состава корней *B. alba* [2] содержат лишь молекулярные формулы и значения температур плавления гликозидов, названных брионин, брионидин и бреин, как правило, не совпадающие у различных авторов. В более поздних работах [3—6] авторы ограничиваются сравнением значений $[\alpha]_D$, т. пл. и R_f некоторых компонентов с известными стандартами. В связи с этим нами начато систематическое исследование химического состава экстрактов корня.

Колоночной хроматографией петролейноэфирного экстракта на силикагеле нами были выделены две фракции кислотного характера, образующие при обработке диазометаном соответствующие метиловые эфиры. Менее полярная из них представляла собой фракцию свободных жирных кислот. Последние как в свободном состоянии, так и в виде метиловых эфиров, не отличались по хроматографической подвижности в различных системах растворителей от пальмитиновой кислоты и ее метилового эфира, соответственно. Анализ компонентов фракций был осуществлен с помощью ГЖХ на колонках с различными стационарными фазами, а также с помощью комбинированной ГЖХ-масс-спектрометрии их метиловых эфиров и продуктов каталитического гидрирования последних (табл. 1).

Как видно из табл. 1, фракция свободных жирных кислот на 70% состоит из пальмитиновой и олеиновой кислот. Подобный жирнокислотный состав типичен для липидов растений [7].

Таблица 1
Жирнокислотный состав корней *V. alba*

Кислота	а) t_n/t_{16}	б) $\lg t_n/t_{16} + 1$	Содержание, %
<i>n</i> -C ₁₂ :0	0,26	0,5238	3,7
<i>n</i> -C ₁₃ :0	0,43	0,6385	0,3
<i>n</i> -C ₁₄ :0	0,64	0,7521	0,6
<i>n</i> -C ₁₅ :1	0,77	0,9395	0,5
<i>n</i> -C ₁₅ :0	0,82	0,8808	0,5
<i>n</i> -C ₁₆ :1	0,95	1,0861	2,9
<i>n</i> -C ₁₆ :0	1,00	1,000	50,6
<i>n</i> -C ₁₇ :1	1,15	1,1917	0,6
<i>n</i> -C ₁₇ :0	1,19	1,1303	0,4
<i>n</i> -C ₁₈ :1	1,33	1,3222	18,6
<i>n</i> -C ₁₈ :2	1,33	1,4133	2,7
<i>n</i> -C ₁₈ :3	1,33	1,5276	2,9
<i>n</i> -C ₁₉ :0	1,37	1,2672	3,4
<i>n</i> -C ₁₉ :1	1,51	1,4728	0,1
<i>n</i> -C ₁₉ :0	1,58	1,3900	0,1
<i>n</i> -C ₂₀ :1	1,67	1,6096	1,2
<i>n</i> -C ₂₀ :0	1,74	1,5185	3,1
<i>n</i> -C ₂₁ :1	1,90	—	0,3
<i>n</i> -C ₂₁ :0	1,95	1,6590	0,5
<i>n</i> -C ₂₂ :1	2,08	1,8654	2,4
<i>n</i> -C ₂₂ :0	2,12	1,7782	0,7
<i>n</i> -C ₂₃ :1	2,23	—	0,2
<i>n</i> -C ₂₄ :0	2,48	—	0,5

а) 3% силикона E-301 на хроматоне N-AW, 140 – 270° (5 град/мин).

б) 8% ПДЭГС на хромосорбе W, 190°.

t_n — время удерживания метилового эфира кислоты с n числом углеродных атомов в цепи; t_{16} — время удерживания метилпальмитата.

Следует заметить, что петролейноэфирный экстракт семян *V. alba* уже являлся объектом изучения канадских биохимиков [8], которые, отождествляя «масло», образующееся при упаривании экстракта, с жирными кислотами, обнаружили для него два максимума поглощения в ультрафиолетовой области при 233 и 277 м μ . Последние были приписаны $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам диенового и триенового хромофоров, и в пересчете на C₁₈ кислоту авторы пришли к выводу о наличии 2,9% диеновой и 0,3% триеновой сопряженных кислот в семенах *V. alba*. Мож-

но было ожидать их присутствие и в корнях. Однако нами показано их отсутствие в экстракте корня, который, кроме вышеупомянутых двух фракций кислот, содержит, по крайней мере, еще 7 фракций, причем одна из них—фракция фитостеринов, содержащая примесь α, β -сопряженного γ -лактона, также обнаруживает в УФ спектре два максимума поглощения при 233 и 217 м μ с такими же значениями интенсивностей.

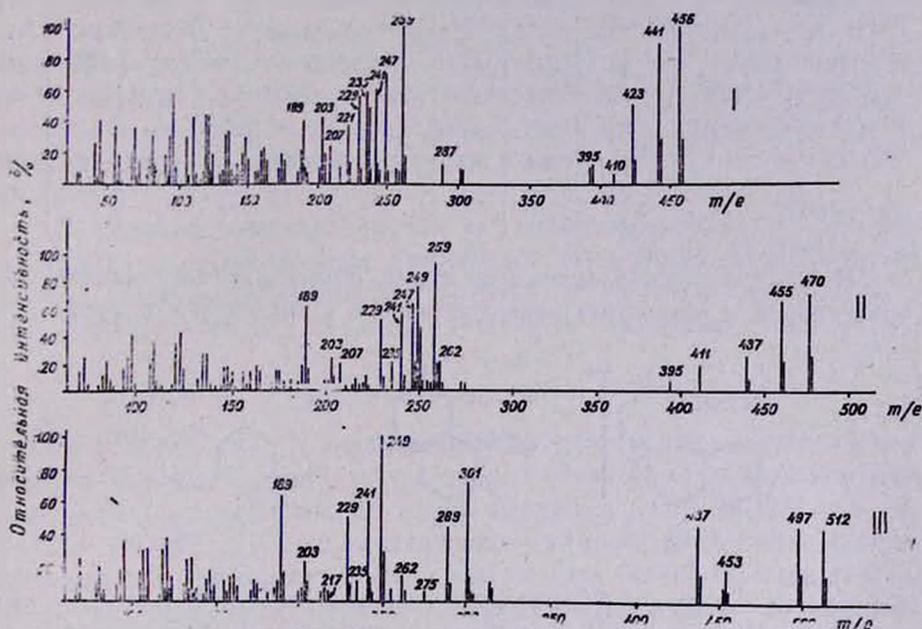
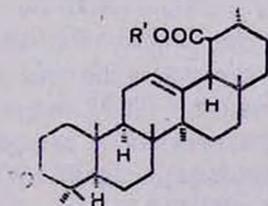


Рис. Масс-спектры бринолевой кислоты I, метилового эфира бринолевой кислоты II, ацетата метилового эфира бринолевой кислоты III.

Более полярная фракция оказалась бринолевой кислотой (I), выделенной ранее из корней *Bryonia dioica* [9]. Об этом свидетельствовали данные ИК, ПМР и масс-спектров (рис.) I, II и III, а также совпадение значений их температур плавления и углов вращения со значениями, имеющимися в литературе [5, 9].



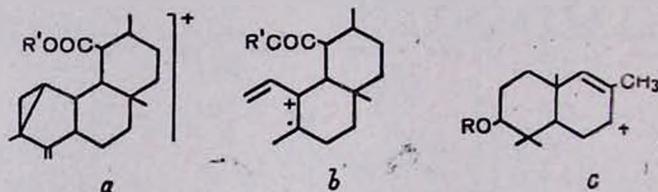
- I. $R = R' = H$
- II. $R = H, R' = CH_3$
- III. $R = Ac, R' = CH_3$

В табл. 2 приведены данные масс-спектрометрического анализа I—III.

Основные ионы, образующиеся при фрагментации под электронным ударом молекулярных ионов I—III

Тип иона	I	II	III	Тип иона	I	II	III
M^+	456	470	512	$[b-CO_2]^+$	203	217	217
$[M-Me]^+$	441	455	497	$[b-Me. + 2H]^+$	235	249	249
$[M-Me.-ROH]^+$	423	437	437	$[b-Me.]^+$	233	247	247
$[M-COOR']^+$	411	411	453	c	207	207	249
$[M-COOR'-ROH]^+$	393	393	393	$[c-ROH]^+$	189	189	189
$[M-COOR'-Me.]^+$	395	395	395	$[a-HCOOR']^+$	241	241	241
a	257	301	301	$[b-R'COO]^+$	203	203	203
b	247	262	262				

Ионы a , b и c образуются по схеме, общей для пентациклических тритерпинов, в результате перерупировок в циклах В и С [10].



Специфичным для брionoлевой кислоты следует считать пик иона $[a-HCOOR']^+$ с m/e 241. Еще более характерными являются пики ионов с m/e 259 и 229, происхождение которых, вероятно, связано с расположением карбоксигруппы именно у 19 углеродного атома.

Экспериментальная часть

Материалы и общие методы. Для хроматографии на колонке и ТСХ использовали силикагель марки КСК 80—100 и 250—300 меш. соответственно. Силикагель для колоночной хроматографии перед употреблением кипятили 10—12 час. с 10% HNO_3 , после чего промывали водой, 1,5—2,0% раствором аммиака (5 л/кг), снова водой (~20 л/кг) до нейтральной реакции, сушили на воздухе и активировали 24 часа при 105—110°. Пластинки для ТСХ готовили по описанной методике [11]. Проявление осуществляли в следующих системах растворителей: 1) петролейный эфир—эфир— $AcOH$ (80:20:1), 2) гептан—изопропиловый эфир— $AcOH$ (60:40:1), 3) бензол— $CHCl_3$ — $EtOAc$ (3:2:1), 4) бензол— $MeOH$ (11:2), 5) n -бутанол— $EtOH$ —конц. водный аммиак (7:2:5), 6) бензол—эфир— $AcOH$ —вода (80:20:2:0.2). Для обнаружения веществ на хроматограммах пластинки опрыскивали: а) 50% H_2SO_4 с последующим нагреванием при 180—200°.

б) конц. H_2SO_4 - $AcOH$ (1:1) с последующим нагреванием при 90°
в) 0,01% раствором морина с последующим обнаружением в УФ свете.

Метилловые эфиры жирных кислот анализировали на хроматографе «Хром-4», снабженном пламенно-ионизационным детектором. Для разделения смесей использовали колонки: А) 2000×4 мм с 8% полидиэтиленгликольсукцината на хромосорбе W (100—120 меш) при 190° , Б) 1000×3 мм с 3% силикона E-301 на силанизированном хроматоне N-AW (80—100 меш) в температурном интервале $140^\circ \rightarrow 270^\circ$ (5 град/мин). Комбинированную ГЖХ-масс-спектрометрию проводили на приборе LKB-9000 с энергией ионизирующих электронов 70 эв на колонке. В) 1500×4 мм с 3% силикона SE-30 на хромосорбе W. Во всех описанных случаях газ-носителем служил гелий. Расход газа 30—50 мл/мин.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20, УФ спектры на спектрофотометре Specord UV-Vis в EtOH ($C=0,01$ мг/мл $l=1$ см), спектры ПМР—на спектрометре «Vaian-60A» при 60 Мгц в CCl_4 и $CDCl_3$ с Me_4Si в качестве внутреннего стандарта.

Выделение и очистка малополярных кислот B. alba.

966 г высушенных и измельченных корней *B. alba* (собранных в феврале 75 г. у с. Алагяз) экстрагировали при комнатной температуре трижды по 1,5 л петролейного эфира (фракция, перегоняющаяся в интервале 30 — 60°). Продолжительность каждой экстракции 2 часа. Объединенный экстракт упарили в вакууме при $t < 40^\circ$. Остаток (2,56 г, 0,28% от веса сухих корней) хроматографировали на колонке ($100 \times 3,5$ см) с 150 г силикагеля. Вещества с колонки элюировали смесями петролейный эфир—эфир. Фракции, вымываемые смесью 92:8, представляли собой в основном жирные кислоты, а смесью 1:1—брионолеую кислоту. Первую из них подвергли дополнительной очистке в виде метилового эфира на колонке (30×1 см) с 10 г силикагеля, которую элюировали смесью петролейный эфир—эфир (95:5), а вторую—на такой же колонке смесями бензол—ацетон, 15:1, 14:1, 13:1. В итоге получено 47 мг метиловых эфиров жирных кислот и 52 мг брионолевой кислоты I.

Фракция свободных жирных кислот. а) *Метилирование.* К 45,2 мг кислот (R_f 0,39, система растворителей 1, обнаружение реагентами а, б*: 0,50 (2; а, в), (свидетель—пальмитиновая кислота) добавили 2 мл эфирного раствора CH_2N_2 и каплю $MeOH$. Через 15 мин. растворитель упарили. Получено 47,0 мг метиловых эфиров жирных кислот. R_f 0,77 (1; а, в); 0,75 (2; а, в). Свидетель—метилпальмитат. ИК спектр: $\nu_{max}^{племка}$ 1740 cm^{-1} — валентные колебания сложноэфирного карбонила. ПМР спектр: δ 3,60 м. д. (3H, синглет, CH_3OCO), 5,30 м. д. (триплет,

* Отсюда и далее слова «система растворителей» и «обнаружение реагентами» опускаются.

$J=5$ гц, $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$). Масс-спектры (ср. с [12]): m/e M^+ , $[M-29]^+$, $[M-31]^+$, 87,74.

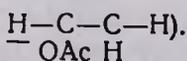
б) Гидрирование. 38,2 мг метиловых эфиров жирных кислот гидрировали в 3 мл петролейного эфира над катализатором Адамса при комнатной температуре 6 час. Супернатант декантировали, осадок промыли эфиром, растворитель упарили в вакууме. Получено 38,0 мг гидрированных метиловых эфиров жирных кислот. В спектре ПМР триплет при 5,30 м. д. отсутствует. При ГЖХ метиловых эфиров жирных кислот (гидрированных и нативных) в качестве внутренних стандартов для построения калибровочной прямой и определения фактора разделения F служили метилпальмитат и метилмиристант.

Бринолевая кислота I. Т. пл. 306—307° (бензол), $[\alpha]_D^{20} + 13,6$ [с 1,08 CHCl_3 — MeOH (1:1)], R_f 0,27 (3; а, б); 0,507 (4; а, б); 0,67 (5; а, б), 0,78 (6; а, б). ИК спектр: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1680 (вал. к. кислотного карбонила, связанного внутримолекулярной водородной связью), 3486 cm^{-1} .

Метилирование. 46,4 мг I метилировали 3 мл раствора CH_2N_2 с каплей MeOH . Получено 47 мг метилового эфира II. Т. пл. 144° (Et OH), $[\alpha]_D^{20} + 21,8^\circ$ ($\text{C}=1,27$ CHCl_3), R_f 0,438 (3; а, б); 0,595 (4; а, б); 0,632 (5; а, б); 0,70 (6; а, б). ИК спектр: $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 1729, 3590 cm^{-1} . Спектр ПМР: δ 3,60 м. д. (3H, синглет, $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$), 3,20 м. д. (1H, квар-

тет, $J_{\text{Ax}} = 10$ гц, $J_{\text{Bx}} = 5$ гц, $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$), 1.00, 0.80, 1.00, 1.05, 1.08, 0.85, 1.38 — семь C-метилов — 23, 24, 25, 26, 27, 28 и 30-ый, соответственно*.

Ацетилирование II. 30,2 мг II в 3 мл смеси пиридин- Ac_2O (2:1) выдерживали 6 час. при 70°. Растворитель упарили в вакууме, остаток растворили в 1 мл CHCl_3 и пропустили через колонку (30×1 см) с 5 г силикагеля, элюируя 50 мл CHCl_3 . После упаривания растворителя получено 31,6 мг ацетата III. Т. пл. 164—165° (ацетон). R_f 0,77 (3; а; б); 0,96 (4; а, б); 0,67 (5; а, б); 0,883 (6; а, б). Спектр ПМР: δ 2,00 м. д. (3H, синглет $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$), 3,50 (1H, кватрет, $J_{\text{Ax}} = 10$ гц, $J_{\text{Bx}} = 5$ гц,



* В данном случае наблюдается неплохая корреляция значений частот резонирующих протонов семи метильных групп со значениями, вычисленными по правилу аддитивности, имеющимися в литературе, для ряда олеанена [13]. Если эти значения влияния заместителей на хим. сдвиг можно распространить и на ряд урсена, то при замене 29 метила карбметоксигруппой сигнал 30 метила должен сместиться с 53 и 73 гц (1,38 м.д.), что и наблюдается в данном случае.

ԼՈՇՏԱԿԻ (BRYONIA ALBA) ԱՐՄԱՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ. ԼՈՇՏԱԿԻ ԹՈՒՅԼ ՊՈԼՅԱՐ ԹԹՈՒՆԵՐԸ

Ա. Գ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Գ. Մ. ԱՂԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Ռ. ԴԻԱՆՅԱՆ և Վ. Ն. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ լոշտակի պետրոլեինային եթերի էքստրակտը պարունակում է երկու թթվային ֆրակցիաներ: Նրանցից նվազ պոլյար ֆրակցիան իրենից ներկայացնում է ճարպային թթուների խառնուրդ, որի հիմնական բաղադրիչներն են պալմիտինաթթուն և օլեինաթթուն: Ֆրակցիայի 30%-ից պակասը հագեցած և մոնոենային-ն-C₁₂-C₂₄ թթուներ են: Երկրորդ ավելի պոլյար ֆրակցիան, որը պենտացիկլիկ տրիտերպենային օքսիթթու է, իդենտիֆիկացված է որպես բրիոնոլաթթու:

CHEMICAL CONSTITUTION OF THE BRYONIA ALBA ROOT

ACIDS OF LOW POLARITY

A. G. PANOSSIAN, G. M. AVETISSIAN, E. R. DILANIAN
and V. H. MNATSAKIAN

It has been shown that the petroleum-ether extract of Bryonia alba contains two acidic fractions. The first less polar fraction is a mixture of free fatty acids, the main components of which are palmitic and oleic acids. The remaining nineteen acids, forming less than 30% of the fraction are saturated and monoene n-C₁₂-C₂₄ acids. The second more polar fraction, which is a pentacyclic triterpenic oxyacid, has been identified as bryonolic acid.

Л И Т Е Р Т У Р А

1. Амирдовлат, Ненужное для неучей, абзац 3659 XV век, Рукопись Матенадарана, Ереван; Рукописи Матенадарана № 413, 1465, 6275, Ереван; — А. Х. Роллов, Дикорастущие растения Кавказа, их распространение, свойства и применение, Тифлис, Кавк. филосер комит., 1908; Д. Иорданов, Л. Ноколов, А. Бойчинов, Фитотерия, София, Изд. Медицина и физкультура, 1970, стр. 118; Л. О. Сепетчян, Лекарственные растения Армении и их лечебные препараты, Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1949, т. I, стр. 106; С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1965, т. 2, стр. 283; Э. И. Борзилевский, Дикорастущие лекарственные растения флоры УССР, Киев, Изд. АН УССР, 1935, стр. 167; С. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 11, 1200 (1931), Jena.
2. G. F. Walz, Chem. Z.-B., 1, 55 (1859); Neues Jahrb. d. Pharm., 9, 65 (1857); P. Silber, Über die Bestandteile der Bryonia Wurzel. In aug.-Dessert., Erlaugen., 1894; J. Masson, Chem. Z.-B., 6, 845 (1893); J. Pharm. Chim., 27, 300 (1893); F. B. Power, Ch. W. Moore, J. Chem. Soc. (Trans.), 99, 937 (1911); D. Johnson, Chem. Z.-B., 1, 211 (1915); G. Klehn, Handbuch der Pflanzenanalyse, b. III, t. II, 1224, 1179 (1932).
3. J. Konopa, E. Jereczec-Morawska, A. Matuszkiewicz, T. Nazaraewicz, Neoplasma, 13, 335 (1966); J. Konopa, E. Jereczec, A. Matuszkiewicz, T. Nazaraewicz, Arch. Immunol. Ther. Exp., 15, 129 (1967).
4. P. Kloss, H. Schindler, Pharm. Ztg., 111, 772 (1966).

5. И. А. Салтыкова, Л. Г. Матюхина, А. Г. Шава, ХПС, 4, 324 (1968).
6. Л. С. Казарновский, М. Л. Цацко, Тр. Харьк. гос. фарм. ин-та, II, 35 (1962).
7. M. Kates, *Advan. Lipid Res.*, 8, 225 (1970).
8. M. J. Chisholm, C. Y. Hopkins. *Can. J. Biochem.*, 45, 1091 (1967).
9. G. Biglino, G. M. Nano, *Il Farmaco Ed. Sci.*, 22, 140—51 (1967); G. Biglino, *Atti Acc. Sci. Torino*, 94, 411 (1959—60), 95, 106 (1960—61).
10. J. Karlner, C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 31, 1945 (1966).
11. Л. Д. Бергельсон, Э. В. Дятловицкая, В. В. Воронкова, ДАН СССР, 141, 84 (1961).
12. R. Ryhage, E. Stenhagen, *Arkiv Kemi*, 13, 523 (1959); *J. Lipid. Res.*, 1, 361 (1960); *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Acad. Press, N-Y, 1963, chapt 9.
13. B. Tursch, R. Sovoir, R. Offinger, G. Ghurdoglu, *Tetrah. Lett.* 539 (1967).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543-8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА МЕТОДОМ
 БЫСТРОГО СОЖЖЕНИЯ НАВЕСКИ ОРГАНИЧЕСКОГО
 ВЕЩЕСТВА В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА
 В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. II

А. А. АБРАМЯН, Э. Г. ШАМАМЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IX 1976

В предыдущих сообщениях [1] была описана методика определения С и Н в С, Н и О содержащих органических соединениях способом быстрого сожжения навески в специально приготовленных реакторах (колбовом или цилиндрическом) в закрытой системе.

В настоящей работе показано, что после введения в установку определенных изменений метод можно применить для определения углерода и водорода в органических соединениях любого состава.

Экспериментальная часть

Установка собирается как в [1]. Единственным отличием является то, что между реактором и поглотительным аппаратом для воды помещается нагреваемый до 400—450° кварцевый аппарат с осажденным на асбесте продуктом термического разложения перманганата калия (ПТРПК), являющимся катализатором сожжения, а также поглотителем гетероэлементов и их соединений [2]. Внутренний диаметр поглотительного аппарата 10 мм, наружный 12—13 мм, длина 90 мм. Поглотительный аппарат наполняется следующим образом. В носовой части трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм. Подготовку к анализу, сожжение и вытеснение его продуктов из реактора проводят по [2]. Одного наполнения ПТРПК достаточно для нескольких сот сожжений.

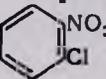
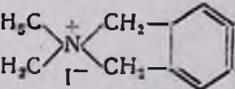
Необходимо отметить, что подсодержащие органические соединения трудно анализируются. Причиной этого является частичное разложение образующегося КI. Поэтому при сожжении подсодержащих органических соединений следует строго соблюдать температурный режим и следить за скоростью подачи кислорода (35 мл/мин), при мед-

ленном токе которого практически невозможно количественно вытеснить иод из реактора.

Ошибка определений углерода и водорода $\pm 0,25\%$ абс.

Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

Таблица
Определение углерода и водорода, % (навеска 2,5—5 мг)

Вещество	Число анализов	С			Н		
		вычислено	\bar{x}	S	вычислено	\bar{x}	S
NHCOCH_3 	8	71,11	71,04	0,25	6,66	6,72	0,23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	9	12,90	13,08	0,22	1,07	1,18	0,13
$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	8	41,57	41,77	0,23	4,04	4,24	0,10
$(\text{F}_2\text{CCF}_2)_n$	8	24,00	23,99	0,17	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$	9	55,99	56,04	0,24	5,44	5,50	0,14
NH_2  SO_2NH_2	9	41,86	41,90	0,16	4,65	4,72	0,16
NO_2 	7	35,55	35,60	0,26	1,48	1,57	0,15
H_3C H_3C 	7	45,67	45,62	0,17	5,53	5,59	0,11
Диаддукт 6-метил-3,4-дихлорпирона-2 с маленовой кислотой $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_6$	9	47,13	47,15	0,25	2,41	2,57	0,13

\bar{x} — среднее арифметическое значение
S — стандартное отклонение.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Абрамян, Э. Г. Шамалян, С. М. Аташян, Арм. хим. ж., 30, 39 (1977).
2. А. А. Абрамян, Совместное количественное определение элементов в органических соединениях, АН Арм. ССР, г. Ереван, 1974, стр. 32—42.

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИПЕРИДИНОВЫМИ
ЗВЕНЬЯМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 20 IX 1976

Известно, что полиакриламид является хорошим флокулирующим веществом и широко применяется в различных областях народного хозяйства.

Повышенной флокуляции можно достичь введением в раствор веществ с большим содержанием полярных групп. Сам поливиниловый спирт обладает такими свойствами благодаря наличию гидроксильных и ацетатных групп. Модифицированный поливиниловый спирт (МПВС), кроме указанных, содержит еще пиперидиновые звенья [1]. В связи с этим, предполагая большую флокулирующую способность привитого сополимера из акриламида (АА) на основе МПВС, мы приняли настоящее исследование. Испытания водорастворимых сополимеров МПВС-АА в Институте коллоидной химии и химии воды АН УССР показали, что эффективность указанных полимеров, как флокулянтов дисперсий кремнезема и карбоната кальция, почти вдвое превосходит флокулирующее действие обычного поливинилового спирта (для сравнения был взят образец ПВС с 2 и 12% неомыленных ацетатных групп с мол. весом 60.000).

Прививка акриламида протекает гомогенно в течение всего процесса, т. к. исходные вещества (МПВС и АА) и полученные продукты синтеза полностью растворимы в воде.

Привитую сополимеризацию на МПВС с 14,6% пиперидиновых колец проводили по методике, описанной в [2]. Полученные результаты приведены в таблице.

Продукты сополимеризации были выделены из раствора осаждением и промывкой ацетоном с дальнейшей сушкой до постоянного веса. Подтверждением образования привитого сополимера служит анализ результатов турбидиметрического титрования.

Наличие ПАА звеньев в привитом сополимере было установлено по полосе в ИК спектре при 1650 см^{-1} , соответствующей амидному карбонилу.

Таблица

Содержание МПВС/АА в реакционной смеси, %	Соотношение МПВС/АА	Продолжи- тельность процесса, час	Характери- стическая вязкость	Состав привитого сополимера	
				МПВС*	ПАА
5:5	1:1	10	1,255	61	39
4:2	2:1	10	0,31	97	3
8:4	2:1	1,5	0,86	93	7
5:10	1:2	0,25	1,85	45	55
2,5:4	1:1,6	10	1,2	57	43
6:4	3:2	10	0,625	74	26
5:15	1:3	0,25	2,1	32	68

* Исходный МПВС проявляет свойства полиэлектролита [3].

Механизм образования привитого сополимера МПВС-АА установили с помощью прививки с некатернизованным МПВС (в среде рН 7). При этом выяснилось, что при продолжительности процесса до 30 час. прививки между МПВС и АА не происходит. Это явление уже является доказательством того, что, как и в случае МПВС-АН [4], прививка, очевидно, имеет место у аминной группы пиперидинового кольца. Об этом свидетельствуют также ИК спектры.

Температуры стеклования полученных сополимеров МПВС-АА, определенные из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-1В фирмы Перкин-Эльмер), на 20—90° превышают температуру стеклования исходного МПВС (от 65—135°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесяк, Авт. свид. № 425924, Бюлл. изобрет. № 16, 74 (1974).
2. Ж. А. Казарян, В. А. Даниелян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 618 (1975).
3. Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесяк, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 836 (1975).
4. Ж. А. Казарян, В. А. Даниелян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 931 (1975).

СИНТЕЗ β -ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА БРИОНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А. Г. ПАНОСЯН, Э. Р. ДИЛАНЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндожяна, Ереван

Поступило 11 I 1977

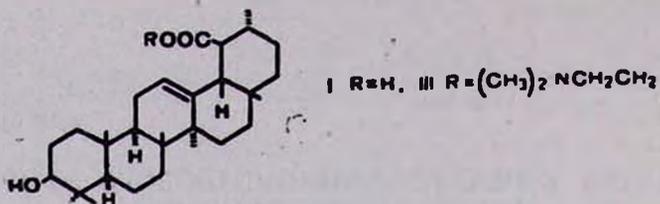
С целью изучения действия на коронарное кровообращение исходя из брионолевой кислоты (I), выделенной из корней *Bryonia alba* L. [1], и β -диметиламиноэтилхлорида (II) нами получен β -диметиламиноэтиловый эфир III.

Смесь 590 мг I, 28 мг II, 30 мг окиси серебра и 10 мл изопропилового спирта перемешивали при 20° 10 час., затем 6 час. при 105—110°. Выпавший осадок отфильтровали, промыли хлороформом и метанолом. Фильтраты объединили, упарили, остаток растворили в 10 мл ацетона и раствор насытили хлористым водородом. Осадок отфильтровали, промыли ацетоном и высушили. Получили 462 мг белых кристаллов с т. пл. 243—244°. R_f 0,36 (ТСХ на силикагеле в системе бензол—метанол, 11:2; обнаружение пятен производилось реактивом Драгендорфа и смесью серной и уксусной кислот, 1:1).

Из ацетонового маточника после упаривания досуха и хроматографирования остатка на колонке с 15 г силикагеля получили элюированнем смесями хлороформ-метанол (11:1 и 10:1) еще 206 мг тех же кристаллов. Общий выход 91,5%. Продукт имеет состав $C_{34}H_{38}O_3NCl$, отвечающий гидрохлориду III. В масс-спектре (LKB-9000, 70 эВ) наиболее интенсивными являются пики ионов с m/e 527 $[M-HCl]^+$ (a), 512 $([a-CH_3]^+)$, 411 $([a-COOC_2H_4N(CH_3)_2]^+)$, 410 $([a-HCOOC_2H_4N-(CH_3)_2]^+)$, 259, 247, 241, 229, 189, 72, 71 $((CH_3)_3N^+=CH-CH_2)$, 58 $((CH_3)_2-N^+=CH_2)$.

ПМР спектр (Varian-60A, $CDCl_3$) наряду с сигналами, характерными для I [1], содержит также сигналы при 4,17 м. д. (2H, триплет, $J = 6$ гц), 2,58 м. д. (2H, триплет, $J = 6$ гц) и 2,58 м. д. (6H, синглет), соответствующие β -диметиламиноэтоксигруппе.

Испытание гидрохлорида III не выявило коронарорасширяющей активности.



Л И Т Е Р Т У Р А

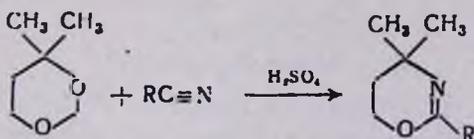
1. А. Г. Паносян, Г. М. Аветисян, Э. Р. Диланян, В. А. Мнацаканян, Арм. хим. ж., 30, 113 ((1977)).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.841+547.867

НОВЫЙ СИНТЕЗ 5,6-ДИГИДРО-1,3-ОКСАЗИНОВ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-
 ДИОКСАНА С НИТРИЛАМИ

Нами найден новый способ синтеза 5,6-дигидро-1,3-оксазинов на основе 4,4-диметил-1,3-диоксана—многоатомного продукта в производстве изопрена по Принсу [1]. Установлено, что последний в присутствии концентрированной серной кислоты легко взаимодействует с нитрилами с образованием производных 5,6-дигидро-1,3-оксазина.



Строение полученных продуктов доказано встречным синтезом, исходя из 2-метилбутандиола-2,4 по известной схеме [2], и сравнением с помощью ГЖХ.

На основе 4,4-диметил-1,3-диоксана нами синтезированы следующие оксазины.

2,4,4-Триметил-5,6-дигидро-1,3-оксазин. Выход 50%, т. кип. 44—46°/20 мм, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,0105. Найдено %: С 66,35; Н 10,80; N 11,50. $C_8H_{13}ON$. Вычислено %: С 66,14; Н 10,23; N 11,02.

Полученный продукт по физико-химическим константам и ГЖХ идентичен соединению, полученному нами из 2-метилбутандиола-2,4 по [2]—т. кип. 48—50°/22,5 мм, n_D^{20} 1,4451, d_4^{20} 1,0097.

2-Винил-4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазин. Выход 40%, т. кип. 54°/10 мм, n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 0,9320. Найдено %: С 69,28; Н 9,28; N 10,56. $C_8H_{13}ON$. Вычислено %: С 69,06; Н 9,35; N 10,07.

Полученный оксазин по физико-химическим константам и ГЖХ идентичен соединению, полученному нами из 2-метилбутандиола-2,4 по [2]—т. кип. 54—56°/10 мм, n_D^{20} 1,4748, d_4^{20} 0,9344.

2-Фенил-4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазин. Выход 33%, т. кип. 97—98°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,1202. Найдено %: С 76,74; Н 8,33; N 7,34. $C_{12}H_{15}ON$. Вычислено %: С 76,20; Н 7,90; N 7,35.

По физико-химическим константам и ГЖХ полученный оксазин идентичен соединению, полученному нами из 2-метилбутандиола-2,4 по [2]—т. кип. 97—98°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5392, d_4^{20} 1,1210.

Л И Т Е Р Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. А. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
2. E. J. Tillmans, J. Ritter, J. Org. Chem., 22, 839 (1957).

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

А. А. ГЕВОРКЯН.
Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Поступило 15 IX 1976

Ըճգիւծուր և ֆիզիկական բիւիա

Արծրուցի Դ. Կ., Բնյւրայան Մ. Ն., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ացետալդեհիդի ցածր-
 ջերմաստիճանային սաւրբըցային օքսիդացումը. KCl -ով մշակված սեակ-
 տորներում ացետալդեհիդի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացման ժամա-
 նակ ստոր բոցերի երևույթի առաջացման բնույթի մասին 203

Խանուկան Բ. Բ., Ավագյան Յու. Ա., Խանուկան Կ. Ս., Փոյիկյան Ա. Խ. — Մի
 ըանի խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղների կալորիմետրիա 208

Մելրոնյան Ռ. Գ., Մխիթարյան Ս. Լ. — Նոսոգրամ պոլիվինիլացետատի մոլեկուլ-
 յար-կշառային բաշխումը որոշելու համար 215

Անօրգանական և անալիտիկ բիւիա

Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Գ., Գյուլնաշյան Ա. Պ., Սայամյան Է. Ա., Հով-
 հանցիսյան Է. Բ., Գրիգորյան Կ. Գ. — $Na_2SiO_3-Na_3PO_4-NaOH-H_2O$
 սխառմի լուծակի թուլումը 0 և 20°-ում 219

Վոլովան Գ. Մ., Զիլիկման Ա. Ն., Շահբազյան Ս. Վ. — Ֆտոր պարունակող օք-
 սիդային լուծույթներից սիլիցիում- և ֆոսֆորմոլիբդենային և վոլֆրա-
 մային հետերոպոլիթիումները արիթմետիֆոսֆատի էքստրակցիայի ուսում-
 նասիրութուն 224

Արբանամյան Ա. Ա., Խանգաղյան Հ. Խ., Թևոսյան Ա. Ս. — Ազոտի որոշման Դյու-
 մա-Պրեզլի եղանակի նոր տարբերակ 228

Օրգանական բիւիա

Բարայան Ա. Թ., Գոչարյան Ա. Տ., Ոսկանյան Ո. Ա., Օճանցանյան Ս. Մ. — Հետա-
 գոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնագավա-
 ոտում. CXXX. Ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման արգասիքների ջերմային
 լիզմերումը 1,2-վերախմբավորման արգասիքների 233

Մալխասյան Ա. Յ., Հասարյան Լ. Վ., Գրիգորյան Է. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —
 Դիէրդոպրոպենիլացետիլենի ամինացումը երկբողային ամիններով 239

Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրյան Լ. Շ., Իճեթիկյան Մ. Հ. — Ալիլի-2-ըլուրալիլ կթեր-
 ների փոխադրեցութունը տետրա-6-բուտիլիլբորանի հետ 246

Կրամեր Մ. Ս., Կարապետյան Ն. Գ., Արսենյան Ֆ. Գ., Հարոյան Հ. Ա. — Գրիմի-
 դինի ածանցյալներ. XLV. 2-(պ-Ալիլօքսիբենզիլթիո)-4-օքսի-6-մեթիլպի-
 ըմիդրինների սինթեզ և փոխարկումները 251

Փանոսյան Ա. Գ., Ավետիսյան Գ. Մ., Դիլանյան Է. Ռ., Մնացականյան Վ. Հ. —
 Հօշտակի (*Bryonia alba*) արմատի բեմիական բաղադրութունը. Լոշտակի
 թուլլ պոլյար թթուները 255

Կարճ հալորգումներ

Արբանամյան Ա. Ա., Շամամյան Է. Հ., Արաշյան Ս. Մ. — Ածխածնի և ջրածնի
 մեկբորոտումը օրգանական միացութուններում կշռանքը արագ այրելով
 թթվածնի միջավայրում իսկ սխտեմում. III. 263

Ղազարյան Ժ. Ա., Գանիելյան Վ. Հ., Սայադյան Հ. Գ. — Ակրիլամիդի պատվաստ-
 ված սուպրիմացումը պլակերիզիային օղակներով մոդիֆիկացված պոլի-
 վինիլսպիրտի լուծույթում 265

Փանոսյան Ա. Գ., Դիլանյան Է. Ռ., Մնացականյան Վ. Հ. — Բրիոնիլթթվի 3-դի-
 մեթիլամինսեթիլ էսթերի սինթեզ 267

Նամակներ խմբագրութունը

Գևորգյան Ա. Ա., Թոքմաշյան Գ. Գ. — 8,8-Դիէլդրո-1,3-օքսազինների նոր սինթեզ
 4,4-դիմեթիլ-1,4-դիօքսանների և նիտրիլների փոխադրեցութւյամբ 269

Общая и физическая химия

<i>Арцруни Г. К., Бейбутиян М. А., Налбандян А. Б.</i> — Низкотемпературное холоднопламенное окисление ацетальдегида. О природе холодных пламен, возникающих при низкотемпературном окислении ацетальдегида в реакторах, обработанных KCl	203
<i>Ханукаев Б. Б., Авакян Ю. А., Ханукаева Н. С., Пэчикян А. Х.</i> — Калориметрия некоторых холестеринических жидких кристаллов	208
<i>Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л.</i> — Номограмма для определения МВР поливинилацетата	215

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Гюнашян А. П., Саямян Э. А., Оганесян Э. Б., Григорян К. Г.</i> — О растворимости в четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C	219
<i>Вольдман Г. М., Зеликман А. Н., Шахбазян С. В.</i> — Исследование экстракции ТБФ кремне- и фосфоромолибденовых и вольфрамовых гетерополикислот из фторсодержащих перекисных растворов	224
<i>Абрамян А. А., Ханзадян А. Х., Тевосян А. С.</i> — Новый вариант определения азота по Дюма—Преглю	228

Органическая химия

<i>Бабиян А. Т., Кочарян С. Т., Восканян В. С., Оганджянян С. М.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХХ. Термическая изомеризация продукта 3,2-перегруппировки в продукт 1,2-перегруппировки Стивенса	233
<i>Малхасян А. Ц., Асратян Л. В., Григорян Э. А., Мартиросян Г. Т.</i> — Аминирование диизопренилацетилена вторичными аминами	239
<i>Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие алкил- α -хлоралкиловых эфиров с тетра- <i>n</i> -бутилдибораном	246
<i>Крамер М. С., Карапетян Н. Г., Арсенян Ф. Г., Ароян А. А.</i> — Производные пиридина. XLV. Синтез и превращения 2-(<i>n</i> -алкоксибензилтио)-4-окси-6-метилпиридинонов	251
<i>Паносян А. Г., Аветисян Г. М., Диланян Э. Р., Мницаканян В. А.</i> — Химический состав корней <i>Viburnum alba</i> . Малополярные кислоты	255

Краткие сообщения

<i>Абрамян А. А., Шамалян Э. Г., Аташян С. М.</i> — Определение углерода и водорода методом быстрого сжигания навески органического вещества в атмосфере кислорода в закрытой системе. II	263
<i>Казарян Ж. А., Даниелян В. А., Саядян А. Г.</i> — Привитая сополимеризация акриламида в растворе модифицированного пиперидиновыми звеньями поливинилового спирта	265
<i>Паносян А. Г., Диланян Э. Р., Мницаканян В. А.</i> — Синтез β -диметиламиноэтилового эфира бриволевой кислоты	267

Письма в редакцию

<i>Геворкян А. А., Токмаджян Г. Т.</i> — Новый синтез 5,6-дигидро-1,3-оксазинон взаимодействием 4,4-диметил-1,3-диоксана с нитрилами	269
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Artsruny G. K., Beybutlan M. H., Nalbandian A. B.* — Low Temperature Cold Flame Oxidation of Acetaldehyde 203
- Khanukaev B. B., Avakian Yu. A., Khanukaeva N. S., Pochtkian A. Kh.* — Calorimetry of Several Cholesteric Liquid Crystals 208
- Melkontan R. G., Mkhitarian S. L.* — A Nomogramm for Polyvinylacetate Molecular Weight Distribution Determination 215

Inorganic and Analytical Chemistry

- Manvellan M. G., Galstian V. D., Gyunashlan A. P., Sayamian E. A., Hovhannessian E. B., Grigorian K. G.* — Solubility in the Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — NaOH — H_2O Quaternary System at 0 and 20°C 219
- Voldman G. M., Zelikman A. N., Shahbazian S. V.* — Investigation of Silliconic and Phosphoric Molybdenum and Tungsten Heteropolyacid Extraction with Tributylphosphate from Fluorine Containing Oxide Solutions 224
- Abrahamian A. A., Khanzadlan H. Kh., Tevosian A. S.* — A New Variant of the Dyuma-Pregle Method for the Determination of Nitrogen 228

Organic Chemistry

- Babayan A. T., Kocharian S. T., Voskarian V. S., Ohanjanian S. M.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXX. Thermal Isomerization of the Stevens 3,2-Rearrangement Products into 1,2-Rearrangement Products 233
- Malkhasian A. Ts., Hasratlan L. V., Grigorian E. A., Martirosian G. T.* — Amination of Diisopropenylacetylene with Secondary Amines 239
- Baghdassarian H. B., Hayrian L. Sh., Injiklan M. H.* — The Interaction of Alkyl- α -Chloroalkyl Ethers with Tetra-*n*-Butyldiborane 246
- Kramer M. S., Karapetian N. G., Arsenian F. G., Haroyan H. A.* — Pyrimidine Derivatives. XLV. Synthesis and Transformations of 2-(*p*-Alkoxybenzylthio)-4-oxy-6-methylpyrimidines 251
- Panosian A. G., Avetislan G. M., Dilanian E. R., Mnatsakantian V. H.* — Chemical Constitution of the Bryonia Alba Root. Acids of Low Polarity 255

Short Communications

- Abrahamian A. A., Shamamlan E. H., Atashian S. M.* — Carbon and Hydrogen Determination in Organic Compounds by a Rapid Combustion Method in an Oxygen Atmosphere Closed System 263
- Ghazarian J. A., Daniellian V. H., Sayadian H. G.* — Graft-Copolymerization of Acrylamide in a Solution of Polyvinyl Alcohol Modified by Piperidine Rings 265
- Panosian A. G., Mnatsakantian V. H.* — Synthesis of β -Dimethylaminoethyl Esters of Bryonic Acid 267

Letters to the Editor

- Gevorkian A. A., Tokmajian G. G.* — A new Synthesis of 5,6-Dihydro-1,3-oxazines by the Interaction of 4,4-Dimethyl-1,3-dioxanes with Nitrils 269