

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

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. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Մ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսենիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանգիլյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Баданян (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)

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.5+661.717

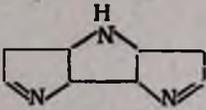
МО РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
 ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

С. С. АБДУЛЛАЕВ, Д. А. БОЧВАР, Н. П. ГАМБАРЯН и Н. П. ЧУРКИНА

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 15 IV 1977

Произведен расчет методом МОХ систем из трех конденсированных пятичленных азотсодержащих гетероциклов. Обнаружено качественное сходство схемы уровней этих систем со схемой уровней правильного одиннадцатичленного хюккелевского цикла. Поэтому замкнутой электронной оболочкой они обладают при наличии 14 π -электронов. Установлено, что дипирропиррол с 14 π -электронами должен обладать свойствами нор-

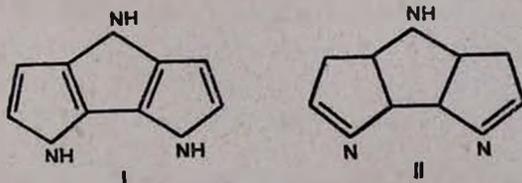
мальной гетероароматической системы, а молекула  с 12 π -элек-

тронами—незамкнутой в смысле Хюккеля электронной оболочкой и, следовательно, необычными физико-химическими свойствами.

Рис. 2, библиографические ссылки 6.

В поисках систем с необычными физико-химическими свойствами и, в частности с металлической проводимостью, в работах [1, 2] исследовались конденсированные циклопентаденильные (ЦПД) системы *цис*- и *транс*-типа с четным числом ЦПД-колец. Было найдено, что *цис*-системы подчиняются $(4n + 2)$ —правилу Хюккеля, а в *транс*-системах правило не выполняется: эти системы имеют вакантные связывающие уровни.

В настоящей работе произведен расчет методом МО в π -электронном приближении Хюккеля (МОХ) простейших систем аналогичной топологии, но с нечетным числом циклов, а именно, молекул I и II, построенных из трех конденсированных пятичленных гетероциклов.



С целью проверки устойчивости результатов расчета к выбору параметров для входящих в молекулу I и II гетероатомов расчет был проведен в двух системах параметров: Стрейтвизера [3] и Пюльманов [4]. Полученные схемы уровней и молекулярные диаграммы приведены на рис. 1 и 2.

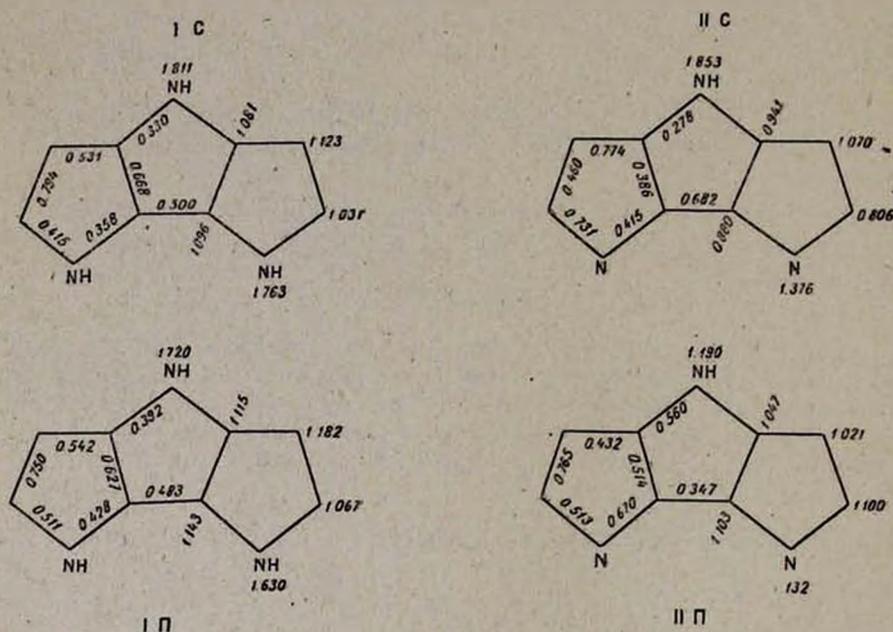


Рис. 1. Молекулярные диаграммы молекул I и II: С — параметры Стрейтвизера, П — параметры Пюльманов.

Несмотря на то, что обе молекулы непринужденно изображаются структурами типа кекулевских, расчет их привел к существенно различным результатам.

Молекула I обладает в обоих вариантах расчета качественно идентичными молекулярными диаграммами, соответствующими структуре с тремя конденсированными пиррольными кольцами (рис. 1). Эти молекулярные диаграммы согласуются с экспериментальными данными по реакционной способности обладающего аналогичной π -электронной системой дитиенотиофена [5].

Напротив, молекулярные диаграммы молекулы II в двух вариантах расчета различаются настолько резко, что предсказывают качественно различное электронное строение этой молекулы (рис. 1): в параметрах Стрейтвизера это слегка искаженная акцепторным действием пиридиновых атомов азота π -электронная система фульвалена. Спряжение неподеленной пары электронов пиррольного атома азота с этой системой невелико. Электронное строение этой молекулы в параметрах

рах Пюльманов ближе к электронному строению аниона 1,2-пентале-ноциклопентадиенила [6], искаженному полярностью π -связей C-N.

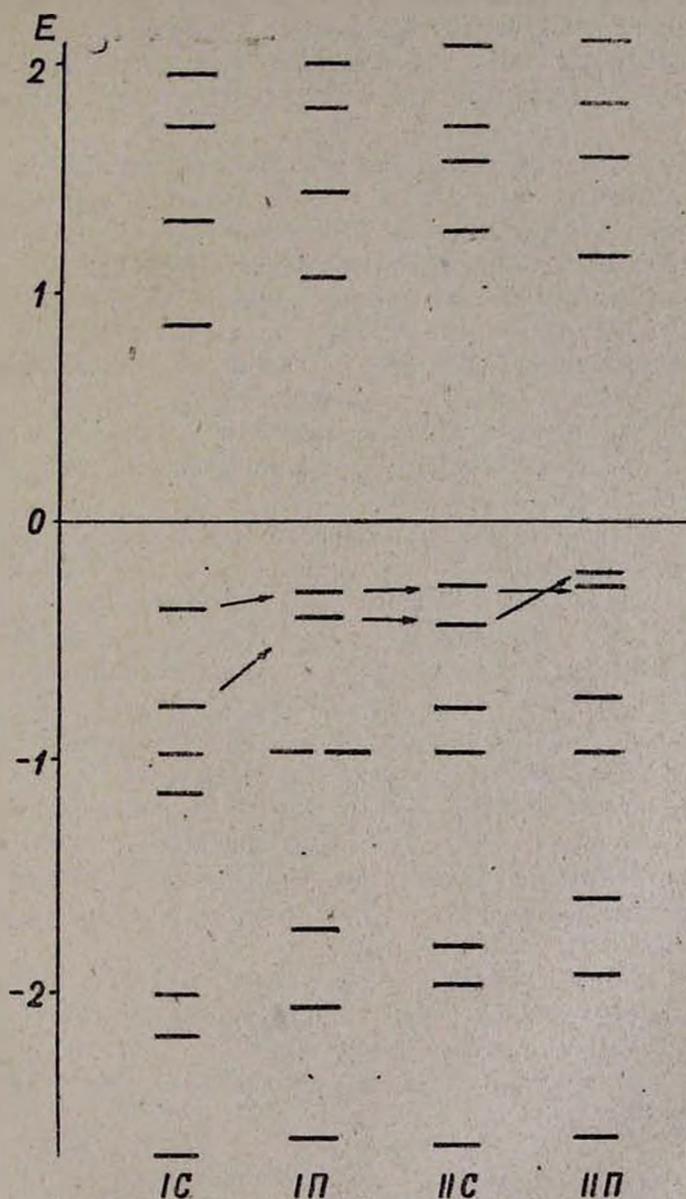


Рис. 2. Схемы уровней энергии (в единицах- β) молекул I и II: С — параметры Стрейтвизера, П — параметры Пюльманов. Стрелками обозначена корреляция верхних связывающих молекулярных орбиталей.

Известно, что качественные особенности электронного строения больших сопряженных систем успешно отражаются в методе Хюккеля,

а обе системы параметров [3] и [4] апробированы на очень широких наборах сопряженных молекул и обычно приводят к идентичным результатам. Поэтому несогласованность результатов расчета молекулы II в разных системах параметров следует рассматривать как указание на некоторую особенность в ее строении. Причина этой особенности проявляется при рассмотрении схем уровней и молекулярных орбиталей.

Характер схем уровней во всех четырех вариантах расчета (рис. 2) примерно одинаков: за основным уровнем следуют три пары связывающих уровней со сравнительно небольшой разностью энергий между уровнями, образующими пару, затем следуют две пары разрыхляющих уровней, отделенных от связывающих значительным энергетическим скачком. Отсюда следует, что несмотря на введение двух перемычек и трех гетероатомов системы I и II все еще «помнят» о своем родстве с правильным одиннадцатичленным хюккелевским циклом. Поэтому система I с 14 π -электронами обладает замкнутой электронной оболочкой, а электронная оболочка системы II, в которой только 12 π -электронов, не замкнута в смысле Хюккеля.

Изменение параметров может приводить к инверсии порядка молекулярных орбиталей внутри пары близких по энергии уровней. Если обе молекулярные орбитали пары заняты электронами полностью, то такая инверсия не сказывается на характере молекулярной диаграммы. Напротив, вызванная изменением параметров инверсия в порядке близких по энергии молекулярных орбиталей в случае, если заполнена только одна из них, сопровождается изменением в характере заполнения этих орбиталей, что в свою очередь приводит к коренному изменению молекулярной диаграммы. Именно это происходит при расчете молекулы II: изменение параметров существенно изменяет ее молекулярную диаграмму, потому что оно приводит к инверсии двух верхних связывающих уровней (рис. 2), один из которых в этой молекуле не заполнен.

Таким образом, установлено, что молекула I обладает замкнутой электронной оболочкой и всеми свойствами нормальной гетероароматической системы, а молекула II с незамкнутой в смысле Хюккеля электронной оболочкой должна обладать необычными физико-химическими свойствами.

ՈՐՈՇ ԱԶՈՏՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱԾ ՀԻՆԳԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ԽՕ ՀԱՇՎԱՐԿԸ

Ս. Ս. ԱՐԴՈՒԱԵՎ, Դ. Ա. ԲՈՉՎԱՐ, Ե. Պ. ՀԱՄԲԱՐՅԱՆ և Ե. Պ. ԶՈՒԿԻՆԱ

Հյուսիսկենտրոնի մեթոդով կատարված է ազոտպարունակող երեք կոնդենսված հինգանդամանի հետերոցիկլերից բաղկացած սիստեմների հաշվարկը: Ցույց է տրված, որ այս սիստեմների մակարդակների սխեման որակական նմանու-

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАДИКАЛ (R[•]) + МОЛЕКУЛА (R₁YR₂) ОТ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

Н. М. БЕИЛЕРЯН

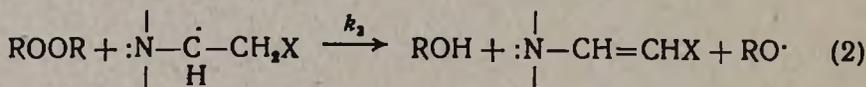
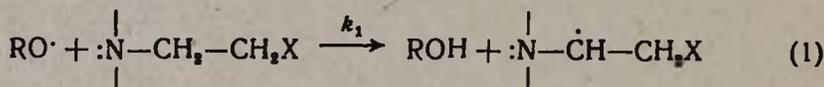
Ереванский государственный университет

Поступило 26 I 1977

На основании литературных данных рассмотрен механизм элементарного акта $R^{\bullet} + R_1YR_2 \xrightarrow{k} R^{\bullet} + \text{молекула}$, где R[•] — низко- или высокомолекулярный радикал, а R₁YR₂ — молекула, обладающая электронодонорными свойствами. Показано наличие корреляции между $\log k$ и потенциалом ионизации молекулы R₁YR₂.

Рис. 8, табл. 5, библиографические ссылки 37.

В работах [1] установлено, что окисление третичных аминов персульфатом калия в водных и перекисью бензоила в неводных растворах протекает по радикально-цепному механизму. Цепи развиваются через акты



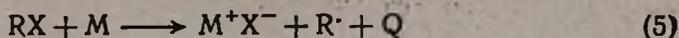
В работах [2] строго доказано образование перекисных (RO[•]) и аминоалкильных ($\begin{array}{c} | \\ :N-\dot{C}- \\ | \quad H \end{array}$) радикалов. Акт (2) указывает на индуцированный распад исходной перекиси. Возможность протекания такого акта доказана изучением непосредственных реакций ПБ с (C₆H₅)₃C [3, 4] и (C₆H₅)₂C(H)OH [5].

Ацилперекисные и аминоалкильные свободные радикалы должны отличаться друг от друга своей электрофильностью. Согласно Давидсону [6], радикалы RO[•] и ROO[•] — акцепторы электрона. Отсюда следует, что если скорость акта (1) обусловлена переходом электрона от донора (например, амина) к акцептору (R[•]), то, согласно развитой нами в [7] точке зрения, должна существовать корреляция между $\log k$ и потенциалом ионизации (I) донора

$$\log k = a - bI \quad (3)$$

$$\text{[или } E = a' + a'I \quad (4)]$$

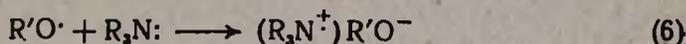
(3) вытекает непосредственно из теоретического рассмотрения реакции металлов (M) с алкилгалогенидами (RX) [8]



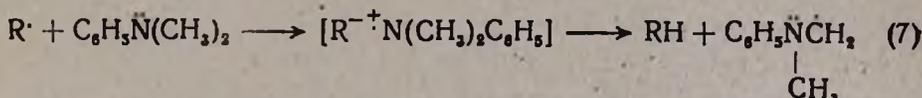
Применением к этому классу реакций правила Эванса-Полани-Семенова автором работы [8] показано, что производное dE/dI должно быть > 0 .

Реакции низкомолекулярных радикалов с молекулами

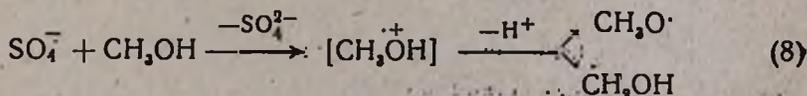
Рассмотрим акт (1). По Хангу [9], реакции трет. $\text{BuO} \cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot$ с трибензиламином протекают путем перехода одного электрона от амина (донора) к $\text{R}'\text{O} \cdot$



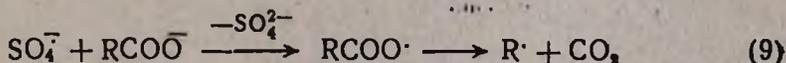
Оказки и Имамто [10] изучено взаимодействие продуктов го-молиза ($\text{R} \cdot$) ПБ, ДАК и дибензила с ДМА. Установлено, что с увеличением электрофильности $\text{R} \cdot$ увеличивается скорость реакции



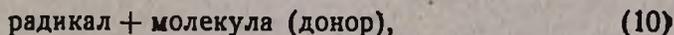
Электрофильность радикала $\text{SO}_4^{\cdot -}$ показана в работах [12, 13]. Для элементарного акта $\text{SO}_4^{\cdot -} + \text{CH}_3\text{OH}$ в [12] предложен следующий механизм:



В [13] показано, что при реакции $\text{SO}_4^{\cdot -}$ с RCOO^- происходит декарбокислирование по механизму



В литературе имеются малочисленные кинетические данные о модельных реакциях



протекающих путем перехода одного электрона от донора к радикалу. Несмотря на это, на их основании можно утверждать, что с увеличением J донора скорость реакции (10) уменьшается:

* Радикалы $\text{>C} \cdot$ менее эффективно отщепляют водород, чем $\text{RO} \cdot$ и $\text{RS} \cdot$ [11].

Хазеллом и Расселом [14] изучена кинетика бимолекулярных реакцийДФПГ с вторичными аминами в бензоле. В табл. 1 приведены некоторые кинетические параметры этих реакций.

Таблица 1

| Амины | k_{20° , см ³ /моль·сек | E , ккал/моль | I , эв |
|--------------------|---|--------------------|----------|
| $C_6H_5N(H)$ | 58,0 | 11,0 | <7,40 |
| $C_6H_5N(H)C_6H_5$ | 53,0 | 12,8 | 7,40 |
| $n-(C_2H_5)_2NH$ | 0,2 | 14,7 | 7,84 |
| $C_6H_5N(H)CH_3$ | 4,8 | 14,7 | 7,30 |

Как следует из данных табл. 1, только метиланилин отклоняется от соотношения (4).

Мак Гуаном с сотр. [15] в CCl_4 при 77° определены скорости реакцийДФПГ по два с первичными, вторичными и третичными аминами (табл. 2).

Таблица 2

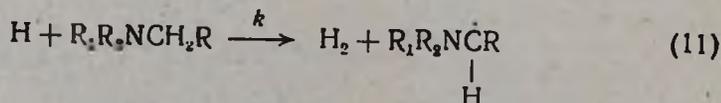
| RNH_2 | k , мин ⁻¹ | I , эв | R_2NH | k , мин ⁻¹ | I , эв | R_3N | k , мин ⁻¹ | I , эв |
|--------------|----------------------------|----------|--------------------|----------------------------|----------|---------------|----------------------------|----------|
| $n-BuNH_2$ | 0,9 | 8,8 | $(C_6H_5)_2NH$ | 22 | 7,4 | $(C_2H_5)_3N$ | 1,62 | 7,50 |
| $C_6H_5NH_2$ | 6,0 | 7,7 | $C_6H_5NCH_3$ H | 139 | 7,3 | ДМА | 5,25 | 7,60 |

Греном и Джонсоном [16] определены константы элементарных реакций свободных радикалов CH_3 с RNH_2 и R_3N (табл. 3).

Таблица 1

| Реакция $CH_3 +$ | | E , ккал/моль | I , эв |
|------------------|---------------|--------------------|----------|
| R_3N | $(C_2H_5)_3N$ | 5,3 | 7,50 |
| | $(CH_3)_3N$ | 8,0 | 8,01 |
| RNH_2 | $C_2H_5NH_2$ | 7,8 | 8,86 |
| | CH_3NH_2 | 8,7 | 8,97 |

Налбандяном с сотр. [17] изучены элементарные реакции $H +$ амины в газовой фазе



На основании данных этих работ нами составлен рис. 1 в координатах $\log k$ и J , из которого следует, что, если даже нет строгой линейной связи между $\log k$ и J , тем не менее можно сказать, что с уменьшением J увеличивается k . Интересно отметить, что для реакций $R_1 + R_2H$ Афанасьевым [18] показано, что ρ в уравнении Гаметта ≤ 0 .

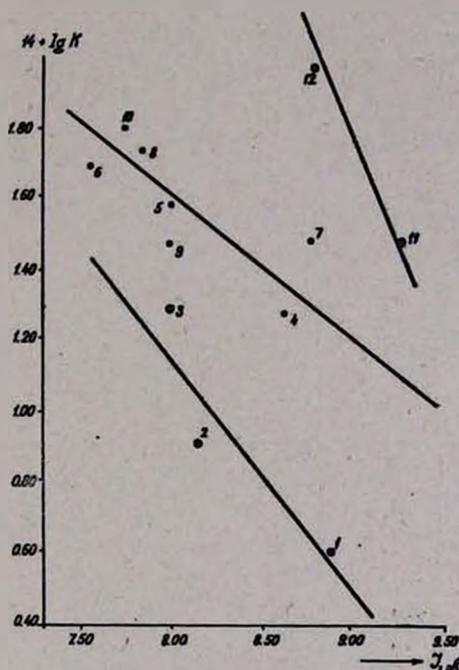
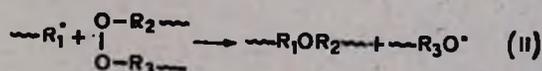


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости газофазных реакций $H + \text{амин}$ и $H + \text{ArR}$ от потенциала ионизации аминов и ароматических углеводородов: 1 — CH_3NH_2 , 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, 3 — $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 5 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, 6 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, 7 — *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 8 — *n*- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, 9 — *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, 10 — *n*- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$.

Реакции макрорадикалов с молекулами

В акте (2) вместо низкомолекулярного радикала в реакцию может вступать макрорадикал

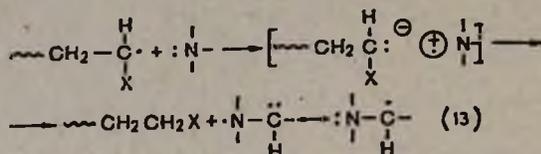


Этот акт Ениколопяном [19] назван реакцией передачи цепи с разрывом. В случае реакции макрорадикал + молекула



имеем обычную реакцию передачи цепи*. Из-за принципиального сходства актов (4) и (12) можно полагать о наличии корреляции между $\log k$ и C_n (C_n — коэффициент передачи через молекулу донора).

В работе [20] показано, что с уменьшением электрофильности заместителя X в $RM_{n-1}CH_2CHX$ уменьшаются $C_{ДМА}$ и замедляющее действие ДМА. В данном случае передачу можно представить так:



Авторами работы [21] получены следующие значения для C_n при полимеризации метилметакрилата (ММА):

Таблица 4

| Амин | $C_n \cdot 10^3$ при | | | | |
|-------------------|----------------------|------|------|----------------------|----------|
| | 60° | 80° | 100° | E_A , ккал/моль | I , эв |
| $C_6H_5NH_2$ | 0,42 | 0,63 | 0,90 | 11,2 | 7,7 |
| $C_6H_5N(H)CH_3$ | 0,70 | 1,00 | 1,33 | 10,0 | 7,3 |
| $C_6H_5N(CH_3)_2$ | 1,13 | 1,70 | 2,00 | 9,2 | 7,1 |

На основании данных табл. 4 можно показать применимость (3) и (4) к рассматриваемым реакциям. Оказывается, что (3) и (4) применимы также к различным передатчикам при полимеризации виниловых мономеров.

Винилацетат. При изучении аминспиртов как передатчиков цепи при фотополимеризации винилацетата нами установлено увеличение $\Delta E_A = E_{пер} - E_p$ в ряду триэтанол, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов. Следует отметить, что при замене H на OH в молекулах углеводов J уменьшается.

На основании литературных данных на рис. 2 показано наличие линейной зависимости между $\log k$ и I передатчика**.

Акрилонитрил. На основании данных работы [23] для полимеризации акрилонитрила в присутствии ароматических углеводов построен рис. 3. Мацудой и Такурой [24] изучено влияние анилина и ДМА при 40—50°. В табл. 5 приведены данные этих авторов и значения $\Delta E_A = E_{пер} - E_p$.

Бенфордом и Уайтом [25] определены C_n через $(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, *изо*- $(C_3H_7)_2N$ и $(C_4H_9)_3N$.

* В данном сообщении роль активности радикала R_1^{\cdot} не будет рассматриваться.

** Значения I взяты в основном из [22].

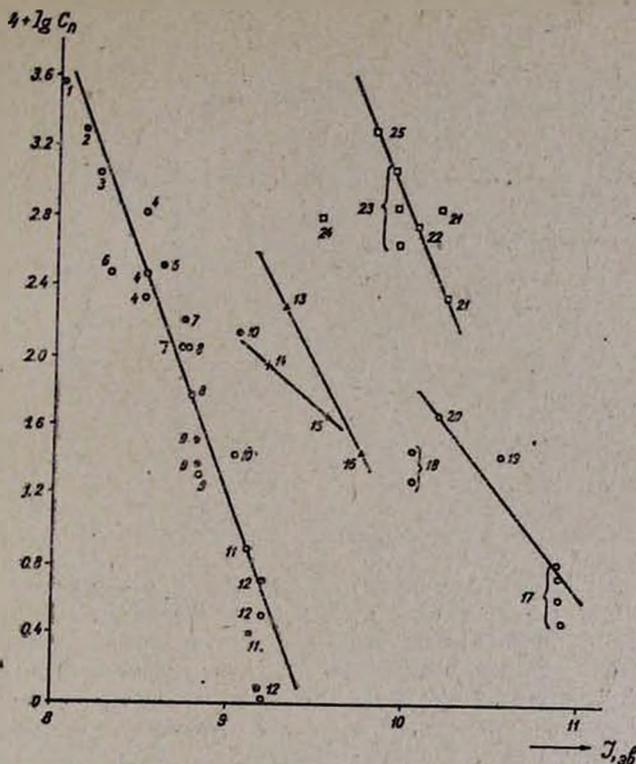


Рис. 2. Зависимость логарифма константы передачи цепи при полимеризации винилацетата от потенциала ионизации передатчика [o — 60°, ● — 70°C]: 1 — фенатрен, 2 — нафталин, 3 — анизол, 4 — фенол, 5 — ксилол, 6 — дифенил, 7 — кумол, 8 — этилбензол, 9 — толуол, 10 — бромбензол, 11 — хлорбензол, 12 — бензол, 13 — циклогексанон, 14 — *n*-дibuтиловый эфир, 15 — диэтиловый эфир, 16 — ацетон, 17 — метанол, 18 — *n*-бутанол, 19 — этанол, 20 — изопропанол, 21 — метанал, 22 — этанал, 23 — пропанал, 24 — бензальдегид, 25 — кротоновый альдегид.

На рис. 4 нанесены величины C_n против I без учета $(C_4H_9)_3N$ из-за неимения $I_{В,Н}$.

Таблица 5
Зависимость коэффициента и энергии активации передачи цепи от потенциала ионизации при полимеризации акрилонитрила

| Амин | $C_n \cdot 10^4$ при | | | |
|-------------------|----------------------|-----|----------------------|----------|
| | 40° | 50° | E_A , ккал/моль | I , эв |
| $C_4H_9NH_2$ | 32 | 44 | 6,5 | 7,7 |
| $C_4H_9N(CH_3)_2$ | 605 | 708 | 4,0 | 7,1 |

Этилметакрилат. С использованием данных работы [26] построен рис. 5.

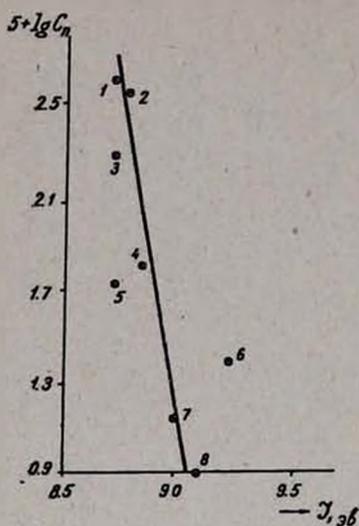


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации передатчика при полимеризации акрилонитрила: 1 — трет-бутилбензол, 2 — этилбензол, 3 — кумол, 4 — толуол, 5 — нитробензол, 6 — бензол, 7 — бромбензол, 8 — хлорбензол.

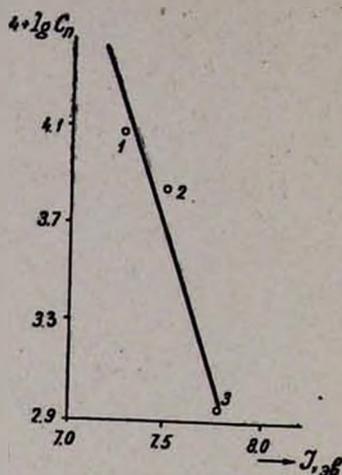


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации R_2N при полимеризации акрилонитрила: 1 — трипропиламин, 2 — триэтиламин, 3 — триметиламин.

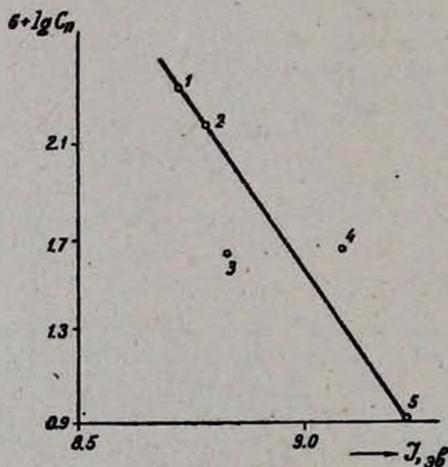


Рис. 5. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации передатчика при полимеризации этилметакрилата: 1 — кумол, 2 — этилбензол, 3 — толуол, 4 — хлорбензол, 5 — бензол.

Стирол. На рис. 6 иллюстрированы данные работ [27—30] при 60° (значения C_n , определенные при 60° , пересчитаны с учетом $\Delta E = E_{пер} - E_p = 4$ ккал/моль). На рис. 6 и 7 показана зависимость

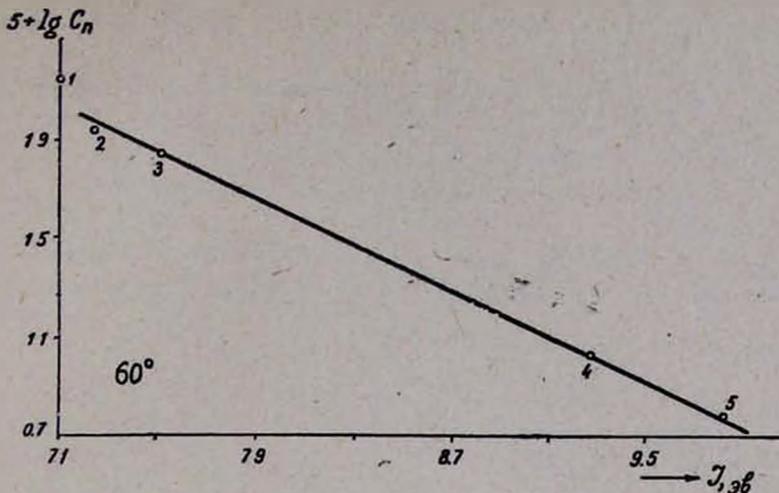


Рис. 6. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации передатчика при полимеризации стирола: 1 — диметиланилин, 2 — трипропиламин, 3 — триэтиламин, 4 — пиперидин, 5 — пиридин.

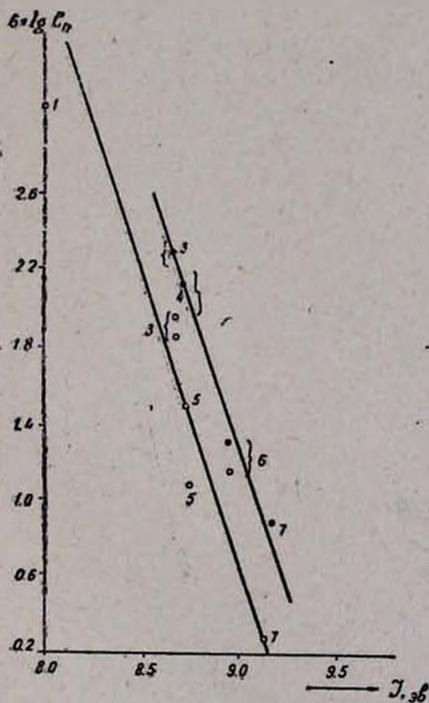


Рис. 7. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи углеводородами от потенциала ионизации передатчиков при полимеризации стирола при 60° и метилметакрилата (●) при 80°: 1 — нафталин, 2 — фенол, 3 — кумол, 4 — этилбензол, 5 — толуол, 6 — хлорбензол, 7 — бензол.

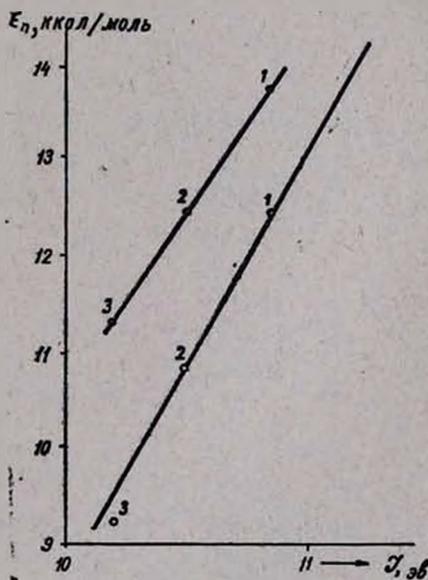
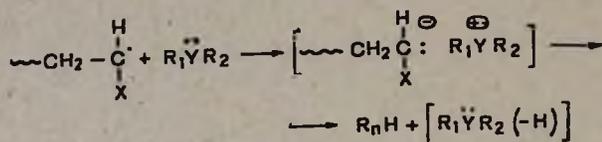


Рис. 8. Зависимость энергии активации передачи цепи спиртами при полимеризации стирола (●) и метилметакрилата (○) от потенциала ионизации передатчиков: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — *n*-пропанол.

$\log C_n$ от I (n —ароматические углеводороды, фенол, нафталин и т. д. [47—51]).

ММА. Выше было показано, что при применении анилина, метиланилина и ДМА $E_{пер}$ увеличивается, а C_n уменьшается с увеличением J . Данные работ [31, 36, 37] убеждают в том, что и при применении ароматических углеводородов и спиртов упомянутые закономерности остаются в силе (рис. 7 и 8).

Таким образом, на основании вышеизложенного материала можно полагать, что элементарный акт передачи цепи протекает по механизму



Ր՝ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԵՎ $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$ ՄՈՒԵԿՈՒԼԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄՈՒԵԿՈՒԼԻ ԻՈՆԱՑՄԱՆ
ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻՑ ՈՒՆԵՑԱԾ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Գրականական տվյալների հիման վրա հողվածում քննարկված է ցածրա-
մոլեկուլյար և բարձրամոլեկուլյար ռադիկալի (R^\cdot) և էլեկտրոնդոնոր մոլե-
կուլի ($\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$) միջև ընթացող տարրական ակտի մեխանիզմը: Ցույց է տրը-
ված, որ դանդաղ փուլը մի էլեկտրոնի անցումն է մոլեկուլից ռադիկալին:

ON THE DEPENDANCE BETWEEN THE IONIZATION POTENTIAL
AND REACTION RATE OF A MOLECULE $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$
WITH A RADICAL R^\cdot

N. M. BEYLERIAN

Analysis of literature data shows that there exists a correlation between the ionization potential of a donor molecule $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$ and its reaction rate constant with both low and high molecular radicals R^\cdot . The rate determining step is the passage of one electron from the donor molecule to the acceptor free radical.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян и др. Арм. хим. ж., 21, 226 (1968), 24, 1039 (1971), Уч. зап. ЕГУ, № 3, 55 (1969), ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962), 45, 67 (1967), 53, 32 (1971).
2. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян и др., Арм. хим. ж., 25, 568 (1972), 28, 522 (1975), Уч. зап. ЕГУ, № 1, 15 (1967), № 2, 24 (1967), ДАН Арм. ССР, 45, 57 (1967), 50, 217 (1970), 54, 224 (1972).
3. G. S. Hammond, J. T. Tudesill, F. J. Modtje, J. Am. Chem. Soc., 73, 3929 (1951).
4. V. von Doering, K. O. Okamoto, H. Krauch, J. Am. Chem. Soc., 82, 3579 (1960).
5. W. F. Smith, R. W. Rossiter, Tetrah., 25, 2059 (1969).
6. R. S. Davidson, Quart. Rev., 21, 249 (1967).
7. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128 (1971).
8. J. C. Polanyi, Chem. Phys. Lett., 1, 421 (1967).
9. R. L. Hung, J. Chem. Soc., 1959, 1816.
10. R. Okazaki, N. Imamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1711 (1968).
11. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, пер. с англ., Изд. «Химия», М., 1973, стр. 77.
12. A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutchiffe, J. Chem. Soc., 1971, 964.
13. R. O. Norman, P. M. Storey, P. R. West, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1087.
14. J. E. Hazell, K. E. Russell, Can. J. Chem., 36, 1729 (1958).
15. J. C. McGown, T. Powell, R. Raw, J. Chem. Soc., 1959, 3103.
16. P. Gray, A. Jones, Trans. Faraday Soc., 62, 112 (1966).
17. А. Б. Налбандян и др. Арм. хим. ж., 21, 737 (1968), 22, 544 (1969), 23, 114 (1970), 26, 3 (1973).
18. И. Б. Афанасьев, Усп. хим., 50, 385 (1971).
19. Н. С. Ениколопян, сб. «Химическая кинетика и цепные реакции», Изд. «Наука», М., 1966, стр. 66.
20. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatsugi, M. Matsuda, J. Pol. Sci., 22, 137 (1956).
21. B. R. Bhattacharyya, U. S. Nandi, Makromol. Chem., 149, 234 (1971).
22. Современные проблемы физической органической химии, пер. с англ. под ред. М. Е. Вольпина, Изд. «Мир», М., 1967 (Э. Стрейтвизер, Ионизационные потенциалы в орг. химии).
23. S. Kumar Das, S. Chatterjee, S. Palit, Proc. Roy. Soc. (London), A-227, 252 (1955).
24. M. Matsuda, N. Tokura, J. Pol. Sci., A-2, 4281 (1964).
25. C. Bamford, E. White, Trans. Faraday Soc., 52, 716 (1956).
26. S. Chatterjee, S. Khann, S. Palit, J. Indian Chem. Soc., 41, 622 (1964).
27. R. Gregg, F. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 75, 3530 (1953).
28. A. Tooley, K. Weale, Trans. Faraday Soc., 58, 2439 (1962).
29. T. Huff, E. Perry, J. Pol. Sci., A-1, 1563 (1963).
30. J. Lokaj, F. Hrabak, Makromol. Chem., 119, 23 (1968).
31. S. R. Palit, S. Kapur Das, Proc. Roy. Soc. (London), A-226, 82 (1954).
32. R. A. Gregg, F. Mayo, Disc. Faraday Soc., 2, 328 (1947).
33. G. V. Schulz, Angew. Chem., 71, 590 (1959).
34. Wei-Ming Lee, J. Pol. Sci., B-6, 603 (1968).
35. T. Mella, Polymer, 3, 317 (1962).
36. U. S. Nandi, Makromol. Chem., 149, 231 (1971).
37. S. Basu, J. Sen, S. Palit, Proc. Roy. Soc. (London), A-202, 485 (1950).

ВЛИЯНИЕ ИОНОГЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ СРЕДЫ НА
 КОМПОЗИЦИОННУЮ ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ
 МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С
 ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОМ

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. А. ОВСЕПЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 X 1976

Исследована радикальная сополимеризация МАК и ДМВЭК в метанольной и водно-метанольной средах при различных значениях pH среды. Рассчитаны константы сополимеризации. В водно-метанольной среде уменьшение значений r_1 , α_{11} , W_{11}^n объяснено электростатическими эффектами, а r_2 , α_{22} , W_{22}^n — подавлением способности ДМВЭК образовывать димеры. Исследовано гидродинамическое поведение растворов сополимера в вышеуказанных средах, в котором ярко выражается двойная роль воды как среды для электростатических взаимодействий и как осадителя сополимера. Показано, что при переходе от метанольной к водно-метанольной среде система стремится к чередованию мономерных звеньев в сополимере.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылки 2.

При радикальной полимеризации и сополимеризации неионогенных мономеров среда влияет на процесс в результате образования разных комплексов между мономером и растворителем, а в некоторых случаях посредством изменения конформации макрорадикалов.

Дополнительной возможностью управления процессом средой при полимеризации ионогенных мономеров является возбуждение или погашение электростатических эффектов проведением гомо- или сополимеризации в средах с диэлектрической проницаемостью, достаточной для полной или частичной диссоциации мономера, в зависимости от pH или ионной силы растворов [1]. При этом можно предполагать, что влияние электростатических взаимодействий на элементарные константы скоростей роста и на состав сополимеров превалирует, а роль других видов взаимодействий (диполь-дипольное, дисперсионное и др.) второстепенна. Что касается координационных или конформационных эффектов, их вклад зависит от конкурентоспособности с главными электростатическими силами.

В этом отношении представляет интерес проведенная нами совместная полимеризация ионогенного мономера — метакриловой кислоты (МАК), с неионогенным — диметилвинилэтинилкарбинолом (ДМВЭК), в метаноле и водно-метанольной смеси при вариации pH.

При этом гидрофильность гомополимера первого и гидрофобность второго мономера могли бы дать информацию об относительной роли конформационных и других эффектов.

Сополимеризация, инициированная динитрилом азонизомасляной кислоты, проводилась в закрытых ампулах до 10% превращения при 60°. Содержание воды в водно-метанольной смеси, обеспечивающей гомогенность среды, составляла 46% по объему. Из растворов сополимеры осаждались добавлением к 10-кратному объему воды. После сушки образцов до постоянного веса содержание МАК в них определялось титрованием 0,2 *n* раствором едкого кали. Константы сополимеризации γ_1 и γ_2 определялись методом пересечения прямых.

Бинарная диаграмма сополимеризации в различных средах приведена на рис. 1, а константы сополимеризации—в таблице. Там же приведены значения вероятностей разного типа чередования звеньев α_{11} , α_{12} , α_{22} , α_{21} , а также образования блоков из *n* мономерных звеньев типа 1, 1 или 2, 2 при эквимольном соотношении мономеров.

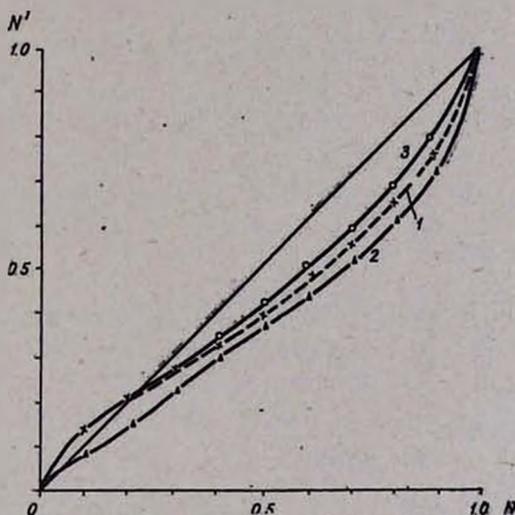


Рис. 1. Диаграмма сополимеризации МАК с ДМВЭК (N — мольная доля МАК в исходной смеси мономеров; N' — та же величина в сополимере) при проведении процесса в: 1 — метаноле; 2 — смеси метанол-вода (2:1,8 по объему); 3 — рН 0,87.

Из таблицы видно, что при переходе от метанольной среды к водно-метанольной значения γ_1 и γ_2 уменьшаются. Уменьшение γ_1 можно объяснить диссоциацией МАК с уменьшением вероятности ее гомоприсоединения вследствие взаимного отталкивания. При подавлении диссоциации с уменьшением рН среды картина процесса приближается к состоянию в чистом метаноле.

Уменьшение же γ_2 происходит, по-видимому, вследствие разрушения в ионной среде димеров ДМВЭК, образованных посредством водородной связи.

Константы сополимеризации МАК (M_1) и ДМВЭК (M_2), вероятности чередования мономеров и образования мономерных блоков в разных средах*

| Параметры сополимеризации | Среда сополимеризации | | | | | |
|---|-----------------------|---------------------------------------|---------|--------|---------|-------|
| | CH ₃ OH | CH ₃ OH + H ₂ O | pH 2,15 | pH 1,3 | pH 0,87 | |
| r_1^{**} | 0,51 | 0,23 | 0,31 | 0,37 | 0,47 | |
| r_2^{**} | 1,32 | 0,91 | 1,27 | 1,06 | 0,90 | |
| $\alpha_{11} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}}$ | 0,33 | 0,187 | 0,23 | 0,27 | 0,32 | |
| $\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11}$ | 0,66 | 0,813 | 0,77 | 0,73 | 0,68 | |
| $\alpha_{22} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]}}$ | 0,57 | 0,47 | 0,56 | 0,515 | 0,467 | |
| $\alpha_{21} = 1 - \alpha_{22}$ | 0,43 | 0,53 | 0,44 | 0,485 | 0,533 | |
| $W_{11}^n = \alpha_{11}^{n-1} \alpha_{22}$ | $n = 1$ | 0,667 | 0,813 | 0,77 | 0,73 | 0,68 |
| | $n = 2$ | 0,222 | 0,152 | 0,177 | 0,197 | 0,218 |
| | $n = 3$ | 0,070 | 0,028 | 0,040 | 0,053 | 0,070 |
| $W_{22}^n = \alpha_{22}^{n-1} \alpha_{21}$ | $n = 1$ | 0,43 | 0,523 | 0,44 | 0,485 | 0,533 |
| | $n = 2$ | 0,245 | 0,248 | 0,246 | 0,249 | 0,248 |
| | $n = 3$ | 0,139 | 0,116 | 0,137 | 0,118 | 0,115 |

* Изменения pH среды достигнуты добавлением уксусной кислоты.

** Значения r_1 и r_2 при сополимеризации этих мономеров в массе соответственно равны 0,7 и 0,67 [2].

Анализ расчетных данных W_{11}^n и W_{22}^n указывает на явно выраженную тенденцию к чередованию звеньев при возникновении электростатических эффектов в системе. Об этом говорит также увеличение вероятности формирования единичных блоков за счет уменьшения долей диад, триад и блоков более высокого порядка в водно-метанольной среде.

Для получения информации о конформационном состоянии макромолекул в процессе сополимеризации было изучено гидродинамическое поведение сополимера среднего состава $[[M_2]/[M_1]=1]$ в тех же средах, в которых проводился процесс (рис. 2). Исследование вязкости в координатах η_{sp}/c — c показало, что эта зависимость прямолинейна (кр. 1), вследствие диссоциации звеньев МАК переход к водно-метанольной среде с изотоническим разбавлением приводит к явному ее искривлению (кр. 2). Кроме того, увеличение содержания воды снижает кривую в сторону меньших вязкостей (кр. 3), что свидетельствует о сворачивании сополимерных макромолекул в относительно более компактные формы благодаря внутриклубковому осаждению звеньев ДМВЭК. Наблюдаемая картина указывает на двоякую роль воды, являющейся средой диссоциации для звеньев МАК и осадителем для ДМВЭК. Подкисление водно-метанольных смесей, приводя к

подавлению ионизации макромолекул, выпрямляет кривые, возвращая систему в состояние, приблизительно сходное исходному метанольному раствору, несмотря на присутствие воды (кр. 4). Совокупность приведенных данных в пределах исследованных концентраций

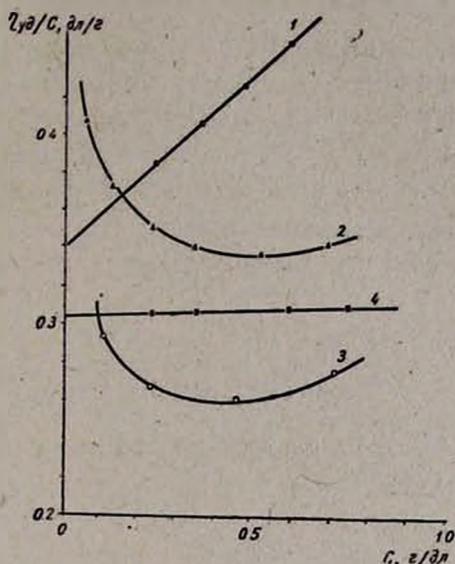


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости сополимера МАК с ДМВЭК от концентрации в: 1 — метаноле; 2 — смеси метанол—вода (2:1 по объему); 3 — то же (2:1,8 по объему); 4 — рН 0,87.

воды указывают на преобладающее влияние на процесс полиэлектролитного эффекта по сравнению с эффектами конформационного характера.

**ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԻՈՆՈԳԵՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵԹԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ԵՎ ԳԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒԻ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՊՈԼԻԳԻՄԵՐՍՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ե. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Վ. Ա. ԴԱՆԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթակրիլաթթվի (ՄԱԹ) և դիմեթիլվինիլէթինիլ-կարբինոլի (ԴՄՎԷԿ) ռադիկալային համապոլիմերումը տարբեր pH-ով միջավայրերում: Հաշվված են համապոլիմերման հաստատունները: Ջուր-մեթանոլային միջավայրում r_1 , α_{11} , ω_{11}^n -ի արժեքների փոքրացումը բացատրվել է էլեկտրաստատիկ էֆեկտներով, իսկ r_2 , α_{22} , ω_{22}^n փոքրացումը ԴՄՎԷԿ-ի դիմերվելու հատկության ճնշմամբ: Վերոհիշյալ միջավայրերում ուսումնասիրվել է համապոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքը:

Ցույց է տրված, որ մեթանոլից ջուր-մեթանոլային լուծույթին անցնելիս համակարգը ձգտում է համապոլիմերում մոնոմերային օղակների հաջորդականությունը:

THE INFLUENCE OF IONOGENIC PARAMETERS OF THE MEDIUM
ON THE COMPOSITION POLYDISPERSITY OF METHACRYLIC
ACID AND DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL COPOLYMERS

R. V. EGHOYAN, N. M. BEYLERIAN, M. A. HOVSEPIAN and V. A. DANIELIAN

The methacrylic acid-dimethylvinylethynylcarbinol radical copolymerization has been studied in solutions with different pH values.

In water-methanol mixtures the decrease in r_1 , α_{11} and W_{11}^n values was explained by electrostatic effects, while the decrease in r_2 , α_{22} and W_{22}^n was due to the repression of dimer formation properties of DVEC.

A tendency towards regular sequence of monomer units in the copolymer was established by increasing the quantity of water in water-methanol mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Кабанов, Д. А. Толчиев, *Высокомолекулярные соединения*, А13, 1324 (1971).
2. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 26, 316 (1973).

полимеров. Этот эффект более нагляден в водно-органических средах (ацетон-вода и метанол-вода). В водно-метанольной среде описанное явление было обнаружено ранее [2] и объяснено влиянием осадителя—воды, на конформацию макрорадикалов, также приводящим к уменьшению константы скорости обрыва.

Таблица

Зависимость скорости полимеризации ВА и средневязкостных молекулярных масс ПВА от вязкости среды. $[ВА]=6,7$ моль/л, $[ДАК]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t=50^\circ$

| Среда полимеризации | Вязкость среды, $\eta_{сп}$ | $W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹ | $\bar{M}_{ПВА} \cdot 10^{-5}$ |
|----------------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| ВА + СН ₃ ОН + гептан | 0,0435 | 2,80 | 1,47 |
| ВА + СН ₃ ОН + гексан | 0,0444 | 3,08 | 1,65 |
| ВА + СН ₃ ОН | 0,0464 | 3,20 | 1,75 |
| ВА + СН ₃ ОН + вода | 0,0566 | 3,92 | 2,72 |
| ВА + ацетон | 0,0413 | 2,30 | 1,00 |
| ВА + ацетон + гептан | 0,0488 | 2,50 | 1,17 |
| ВА + ацетон + гексан | 0,0502 | 2,80 | 1,35 |
| ВА + ацетон + вода | 0,0894 | 3,20 | 1,77 |

Таким образом, в водно-органических средах наблюдается двойное действие воды. С одной стороны, она как осадитель, компактизируя макрорадикалы, затрудняет их обрыв, с другой—увеличивая вязкость среды, уменьшает взаимную диффузию реагирующих частиц, приводя к тому же уменьшению скорости квадратичного обрыва цепей.

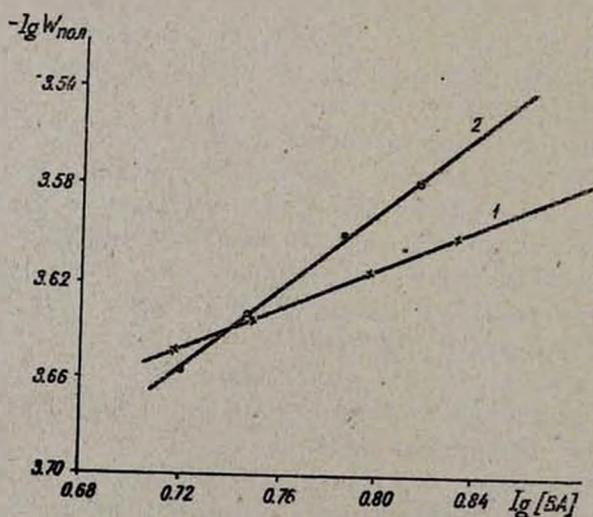


Рис. 1. Зависимость $\lg W_{пол}$ от $\lg [I A]$ при полимеризации ВА в: 1 — метаноле; 2 — смеси метанол + гексан.

Более детальные кинетические исследования проводились в метаноле и метанол-гексане. Были определены порядки скоростей полимеризации по мономеру, оказавшихся меньше единицы — 0,5 в метаноле и 0,76 в метанол-гексане (рис. 1).

Аномальный порядок по мономеру наблюдали и другие авторы [3]. Иокотой и Ито показано, что в зависимости от природы растворителя этот порядок меняется от 1,3 до 0,27 и он обратно пропорционален логарифму вязкости 50% раствора мономера.

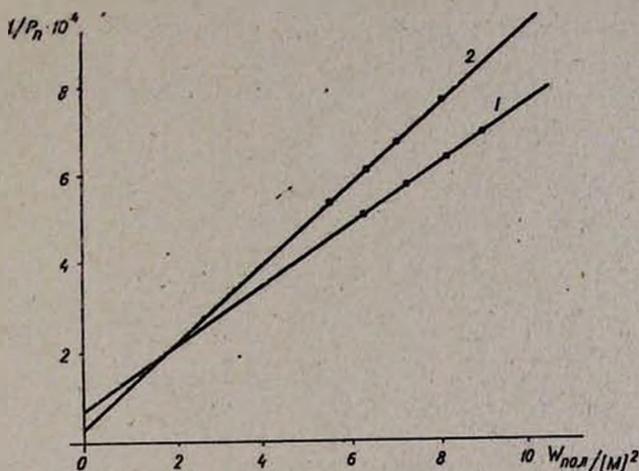


Рис. 2. Зависимость $1/\bar{P}_n$ от $W_{пол}/[M]^2$ при полимеризации ВА в: 1 — метаноле; 2 — смеси метанол + гексан.

Из значений средней степени полимеризации и скоростей полимеризации ВА в метаноле и метанол-гексане были определены отношения K_0/K_p^2 . Значение последнего в метаноле оказалось меньше (73,5), чем в метанол-гексане (91) (рис. 2). Уменьшение значения K_0/K_p^2 в метаноле подтверждает предположение об уменьшении квадратичного обрыва в вязких средах на стационарных этапах радикальной полимеризации.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է միջավայրի ազդեցությունը ազդիզոկարագաթթվի դի-
նիտրիլով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերման վրա: Ցույց է տրված, որ
միջավայրի մածուցիկության մեծացումից մեծանում է պոլիմերման արագու-
թյունը և ստացված պոլիվինիլացետատի նմուշների միջին մածուցիկային
մոլեկուլյար կշիռները: Միաժամանակ փոքրանում է K_0/K_p^2 հարաբերու-

Թյունը: Այս փաստերը բացատրվում են մակրոռադիկալների փոխադարձ դիֆուզիայի արագության փոքրացմամբ, որը և հանգեցնում է նրանց քառակուսային արագության փոքրացմանը:

THE INFLUENCE OF MEDIUM VISCOSITY ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF VINYLACETATE

R. V. EGOYAN, N. M. BEYLERIAN and L. S. GUEVORKIAN

The radical polymerization of vinylacetate has been studied in solutions with different viscosities.

It has been established that an increase in medium viscosity brings to an increase in the over-all rate, the mean degree of polymerization and the ratio $K_p/K_t^{1/2}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. North et al., J. Polymer. Sci., A1, 1311 (1963); Trans Faraday Soc., 57, 859 (1961); 60, 960 (1964).
2. P. V. Egoyn, N. M. Beylerian, П. В. Арамян, С. А. Фирадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 89 (1975).
3. K. Iokota, M. Ito, J. Pol. Sci., B8, 825 (1968).

ОМЫЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Г. А. МАРМАРЯН и С. К. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 X 1976

Исследована полимеризация винилацетата при глубоких степенях полимеризации разными иницирующими системами в водно-метанольных средах. С практической точки зрения оптимальным можно считать иницирование системой персульфат калия—триэтанолламин. Проведено омыление поливинилацетата без выделения в водно-метанольной среде.

Табл. 3, библиограф. ссылки 2.

Ранее нами было установлено, что скорость радикальной полимеризации винилацетата (ВА) в гомогенных условиях увеличивается при переходе от метанольных к водно-метанольным растворам, одновременно растут молекулярные веса поливинилацетата (ПВА) [1]. Наблюдалось также уменьшение разветвленности ПВА при полимеризации ВА в водно-метанольных растворах [1, 2].

Цель настоящей работы—выяснить практическую ценность вышеуказанных систем.

В первой серии опытов проводилась иницированная динитрилом азопзомасяной кислоты (ДАК) полимеризация ВА в водно-метанольных средах. От опыта к опыту увеличивалась концентрация воды, вплоть до гетерогенности. Опыты проводились в закрытых ампулах при 60°. Полученные данные приведены в табл. 1, из которой видно, что по мере увеличения концентрации воды молекулярные массы ПВА увеличиваются, а разветвленность образовавшихся макромолекул уменьшается.

Во второй серии опытов полимеризация ВА проводилась с маслянистыми водорастворимыми окислительно-восстановительными иницирующими системами, в колбе, при непрерывном перемешивании и барботаже гелием. Самые эффективные из изученных систем указаны в табл. 2, где приведены также условия полимеризации, средневязкостные молекулярные массы и степени разветвленности (Φ) полученных образцов ПВА.

По совокупности кинетических и молекулярно-массовых данных, приведенных в табл. 2, более выгодным можно считать процесс, ини-

цируемый окислительно-восстановительной системой персульфат калия—триэтаноламин.

Таблица 1

Зависимость средневязкостных молекулярных масс и разветвленности (Φ) ПВА от концентрации воды, $[BA]=6,5$ моль/л, $[ДАК]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t=60^\circ$

| $[H_2O]$, вес. % | Время поли- меризации, час | Выход ПВА, вес. % | $M_{ПВА} \cdot 10^{-5}$ | Φ |
|----------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------|--------|
| 0 | 8 | 94,0 | 1,17 | 1210 |
| 16,4 | 6 | 98,0 | 1,36 | 1877 |
| 18,0 | 6 | 98,0 | 1,54 | 2544 |
| 23,0* | 4 | 99,8 | 3,44 | 1720 |

* В системе наблюдалась некоторая гетерогенность.

Таблица 2

Данные полимеризации до глубоких степеней превращения ВА в водно-метанольных гомогенных средах

| $[BA]$ моль/л | Конц. иниц. системы, моль/л | | Конц. раств., моль/л | | Темп. пол., $^\circ C$ | Выход ПВА, вес. % | $M_{ПВА} \cdot 10^{-5}$ | $\Phi \cdot 10^{-3}$ |
|------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|----------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| | $[K_2S_2O_8] \cdot 10^3$ | $[TЭА] \cdot 10^3$ | $[Cu_2OH]$ | $[H_2O]$ | | | | |
| 6,0 | 5,0 | 2 | 8,2 | 3,9 | 40 | 94 | 1,54 | 1,97 |
| 4,7 | 7,5 | 5 | 8,1 | 3,3 | 50 | 100 | 1,60 | 1,24 |
| 5,3 | $[ПБ]=7,5 \cdot 10^{-3}$ | 5 | 9,2 | 3,0 | 50 | 83 | 1,40 | 1,18 |

Была сделана также попытка разработать ускоренный метод получения поливинилового спирта (ПВС) без удаления ПВА из реактора, т. е. без осаждения его и вторичного растворения для щелочного омыления. Для этого полученный ПВА при 60° в том же реакторе разбавляли метанолом и проводили омыление ПВА добавлением из делительной воронки определенного количества метанольного раствора щелочи при непрерывном перемешивании реакционной массы.

Получается белый «хлопкообразный» ПВС. Тот же образец ПВА подвергали омылению обычным способом для сравнения с ПВС, полученным непрерывным способом в водно-метанольной среде.

Таблица 3

Зависимость средневязкостных молекулярных масс ПВС от способа омыления ПВА

| Способ омыления | $M_{ПВА} \cdot 10^{-5}$ | $[\eta]_{ПВС}$ | $M_{ПВС} \cdot 10^{-4}$ |
|---------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| Прерывный | 1,41 | 0,69 | 3,79 |
| Непрерывный без RNO | 1,41 | 0,54 | 2,69 |
| Прерывный | 2,15 | 0,62 | 3,22 |
| Непрерывный с RNO | 2,15 | 0,65 | 3,4 |

Из данных табл. 3 видно, что молекулярная масса ПВС, полученного непрерывным способом, меньше полученного обычным способом. Предположительное объяснение этого факта деструкцией ПВА или ПВС в процессе омыления оставшимся в системе инициатором подтвердилось.

Деструкцию удалось полностью предотвратить проведением омыления в присутствии эквимольных количеств стабильного радикала $RNO\cdot$ (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила).

**ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԱՊՈՆԱՑՈՒՄԸ ԱՆԸՆԴՉԱՏ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ՋՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄՔ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԸ ՊՈԼԻՄԵՐԵԼԻՄ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ և Ս. Կ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Տարբեր հարուցող սխտեմեներով ջուր-մեթանոլային միջավայրում ուսումնասիրվել է վինիլացետատի պոլիմերումը խորը փոխարկումների տակ: Գործնական տեսակետից ամենահարգյունավետը պետք է համարել կալիումի պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին սխտեմով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերումը: Կատարված է պոլիվինիլացետատի սապոնացումը անընդհատ եղանակով ջուր-մեթանոլային միջավայրում:

**A CONTINUOUS METHOD OF HYDROLYSIS OF
POLYVINYLACETATE OBTAINED IN AN AQUEOUS
METHANOL MEDIUM**

R. V. EGHONYAN, N. M. BEYLERIAN, G. A. MARMARIAN
and S. K. GUEVORKIAN

The polymerization of vinylacetate in aqueous methanol mixtures with different initiating agents has been investigated. The potassium persulphate—triethanolamine initiating system was proved to be the most efficient one.

The hydrolysis of the polyvinylacetate thus obtained has been studied in the same medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, С. С. Постолакян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 27, 368 (1974).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546.681

ХИМИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРТАЛЛАТ-ИОНА
 АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

В. М. ТАРАЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1977

Исследована экстракция хлорталлата акридинового оранжевого (АО) в зависимости от кислотности водной фазы, концентрации АО и природы органического растворителя. При понижении кислотности, а также повышении концентрации АО увеличение оптической плотности в 2 раза обусловлено соэкстракцией простой соли АО. Последняя подавляется при замене дихлорэтана этилацетатом и одновременном увеличении кислотности водной фазы.

Рис. 3, библиографических ссылок 13.

Согласно теории экстракционно-фотометрических методов определения элементов основными красителями (ОК), благоприятные для практически полного извлечения образующихся ионных ассоциатов условия создаются при соотношении компонентов катион ОК: анионный комплекс определяемого элемента, равном 1:1. Возможность существования ассоциатов со стехиометрическим коэффициентом, отличным от единицы, отрицалась [1].

Детальным изучением ряда систем нами установлен факт экстракции ионных ассоциатов, содержащих два катиона реагента-красителя [2—12]. При этом было показано, что соэкстракция простой соли ОК зависит: как от природы органического катиона и растворителя-экстрагента, так и от кислотности, концентрации анионного лиганда и реагента-красителя. Тем самым было показано, что общепринятая методика выбора условий, благоприятных для экстракционно-фотометрического определения основными красителями, недостаточна. Этой методикой не учитывается сложная взаимосвязь между основными параметрами (кислотность, концентрация анионного лиганда и реагента-красителя). Так, например, изменение исходной концентрации красителя приводит к изменению оптимальной для экстракции кислотности. По-видимому, вышеизложенная особенность экстракции ионных ассоциатов ОК с металлосложными анионами скорее всего является

закономерностью, но не исключением. Недавно аналогичные результаты были получены Блюмом и Бруштейн [13] при извлечении $Tl(I)$, $Tl(III)$ и $Te(IV)$ из хлорид- и бромидсодержащих растворов этилпроламином С. Факт образования ионных ассоциатов, содержащих два катиона реагента-красителя, был отмечен и другими авторами, но детально не исследован.

Явление соэкстракции простой соли красителя при извлечении соответствующего ионного ассоциата, несомненно, может быть использовано для повышения чувствительности определения. Тщательным подбором условий для экстракционно-фотометрического определения ОК можно обеспечить и избирательность определения. Однако для использования наблюдаемого явления с указанной целью литературные данные недостаточны и следует тщательно исследовать особенности наиболее распространенных методов экстракционно-фотометрического определения отдельных элементов с использованием ОК.

В данном сообщении приводятся результаты исследования соэкстракции простой соли акридинового оранжевого при извлечении его хлорталлата.

Экспериментальная часть

Исходный раствор таллия готовили растворением препарата $TlSO_4$ в воде. Титр раствора устанавливали броматометрически. Таллий (I) окисляли хлорной водой. Раствор красителя акридинового оранжевого готовили растворением соответствующей навески его препарата в горячей дистиллированной воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А при толщине слоя в 1 см, а рН водной фазы—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01. В качестве экстрагентов использовали этилацетат и бутилацетат.

Методика. Экстракцию проводили в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, в которые вводили определенное количество стандартного раствора таллия (III). Создавали заданную кислотность, вводили рассчитанные количества хлор-иона и красителя, довели объем до 10 мл и встряхивали 1 мин. с равным объемом органического растворителя. После разделения фаз ОП экстрактов измеряли при $\lambda = 495$ нм. Одновременно проводили «холостые» опыты, контролирующие экстракцию простой соли АО.

Влияние кислотности и концентрации АО на извлечение хлорталлата АО в органическую фазу. Извлечение хлорталлата АО в органическую фазу изучали из солянокислых растворов с рН 2,0, рН 1,0, 0,35, 0,5 и 1 н (рис. 1).

Изменение кислотности водной фазы в интервале рН 2,0—0,35 н HCl (рис. 1, кр. 1 и 2) не приводит к изменению оптимальной концентрации реагента-красителя и оптическая плотность бутилацетатных

экстрактов сохраняется практически постоянной (0,32—0,34), а фактор извлечения $R^* = 0,95—1,0$. Дальнейшее повышение кислотности раствора до 0,5 н и 1 н вызывает необходимость в заметном повышении концентрации АО (рис. 1, кр. 3 и 4). При этом значения ОП экстрактов, отвечающих максимальному извлечению хлорталлат-иона, заметно снижаются (0,22—0,23). Этот спад обусловлен не изменением состава экстрагирующегося соединения, а уменьшением фактора его извлечения ($R^* = 0,80$).

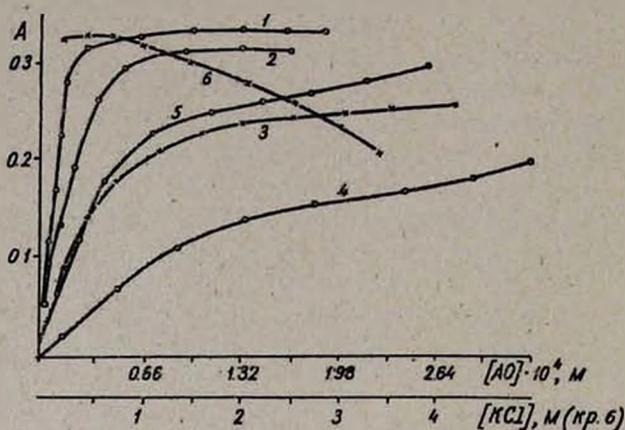


Рис. 1. Зависимость ОП экстрактов от концентрации АО (при различных исходных кислотностях водной фазы) и хлорид-иона: $[Ti(III)] = 4,9 \cdot 10^{-6}$ М, 1 — рН 2,0; рН 1,0, 2 — 0,35 н HCl, 3 — 0,5 н HCl, 4 — 1 н HCl, 5 — 1 н H_2SO_4 ; 0,01 н KCl, 6 — $[АО] = 1 \cdot 10^{-4}$ М, рН 1,3.

Влияние концентрации хлорид-иона. Подавление экстракции хлорталлат-иона из 1н HCl может быть объяснено как влиянием кислотности на «эффективную» концентрацию АО, так и изменением состояния таллия (III) в водной фазе. Так, замена соляной кислоты серной при заметно меньшей концентрации хлорид-иона приводит к значительному уменьшению оптимальной концентрации реагента-красителя и сопровождается возрастанием ОП бутилацетатного экстракта (рис. 1, кр. 5). Параллельно было исследовано влияние концентрации хлорид-иона при низкой кислотности (рН 1,0—2,0), но при возрастающей концентрации хлорид-иона (рис. 1, кр. 6).

Из приведенных данных следует, что несмотря на низкую кислотность возрастающая концентрация хлорид-иона приводит к значительному спаду ОП исследуемых экстрактов. Тем самым становится очевидным, что подавление экстракции хлорталлата АО в условиях вы-

* Использована терминология, рекомендованная в ЖАХ, 24, 1019 (1971).

сокой концентрации хлорид-иона в основном связано с влиянием последнего, способствующего образованию слабо экстрагирующегося $[\text{TlCl}_5]^{2-}$ -аниона.

Состав экстрагирующегося соединения. Соотношение компонентов в экстрагируемом трехкомпонентном соединении было определено методами изомольных серий (рис. 2а) и сдвига равновесия (рис. 2б). Установлено, что независимо от кислотности среды и концентрации реагирующих компонентов в экстрагируемом соединении отношение основных компонентов (АО:Тl(III)) практически равно 2, т. е. второй катион реагента-красителя переходит в фазу органического растворителя вследствие соэкстракции простой соли АО.

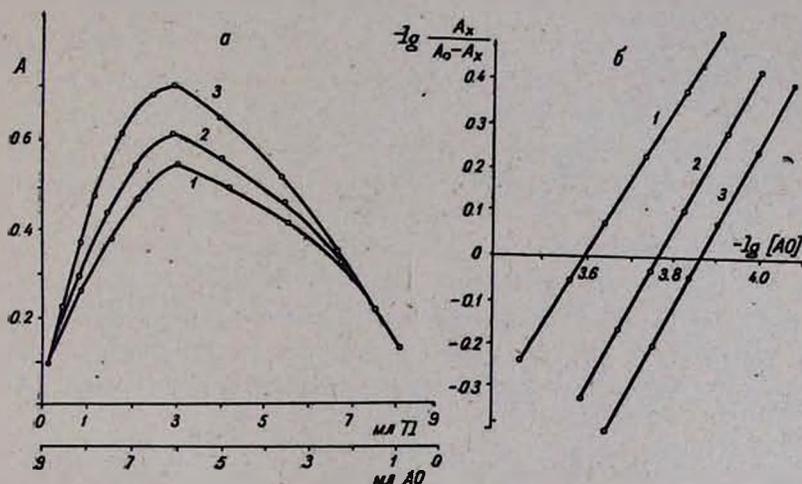


Рис. 2. Определение состава экстрагирующегося соединения методами изомольных серий (2а): 1 — 1 н НСl, $\Sigma [\text{Tl}(\text{III})] + [\text{АО}] = 1,568 \cdot 10^{-5}$ М, $n = 1:2$; 2 — рН 1,65, $\Sigma [\text{Tl}(\text{III})] + [\text{АО}] = 8,82 \cdot 10^{-5}$ М, $n = 1:2$; 3 — рН 1,0, $\Sigma [\text{Tl}(\text{III})] + [\text{АО}] = 7,84 \cdot 10^{-5}$ М, $n = 1:2$ и сдвига равновесий (2б): 1 — рН 0,35, $n = 1,7$; 2 — рН 2,0, $n = 2$; 3 — рН 1,0, $n = 2$.

Ранее было показано, что при выделении из водных растворов твердофазного хлормеркуриата метилового зеленого [8] в присутствии большого избытка хлор-иона и катиона-красителя образуются соединения с соотношением основных компонентов (1:1). Второй катион реагента-красителя переходит в фазу органического растворителя вследствие соэкстракции простой соли красителя.

Возможность образования соединения подобного состава была подтверждена следующим экспериментом. Хлорталлат-анион преимущественно количественно извлекался бутилацетатом из 3н по НСl водной фазы. Затем отделяли таллийсодержащую органическую фазу, встряхивали ее с водной фазой, содержащей реагент-краситель, хлорид калия и соляную кислоту в оптимальных концентрациях.

ОП этого экстракта практически совпадала с ОП экстракта, полученного обычным путем ($A=0,34$) (рис. 1, кр. 1), что свидетельствовало о составе $[AO]:[Ti(III)]=2:1$. Эти данные довольно убедительно подтверждают возможность образования соединения с отношением компонентов $[AO]:[Ti(III)]=2:1$ и свидетельствуют о воспроизводимости его состава.

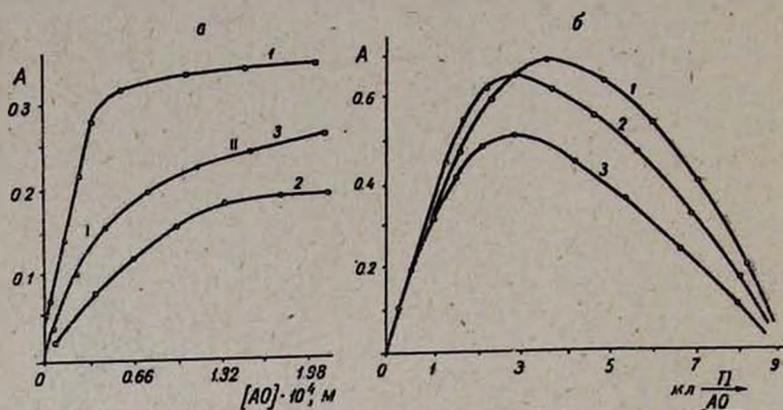


Рис. 3. Влияние концентрации АО на ОП этилацетатных экстрактов (а): 1 — рН 2,0, 2 — рН 1,0, 3 — рН 1,4, $[Ti(III)]=4,9 \cdot 10^{-6}$ М; $[AO]=3,31 \cdot 10^{-4}$ М и изомольная серия этой системы (б): 1 — рН 1,0, $\Sigma [Ti(III)] + [AO]=8,82 \cdot 10^{-5}$ М, $n=1:1,2$; 2 — рН 2,0, $\Sigma [Ti(III)] + [AO]=8,82 \cdot 10^{-5}$ М, $n=1:2$; 3 — рН 2,0, $\Sigma [Ti(III)] + [AO]=4,41 \cdot 10^{-5}$ М; $n=1:2$.

Влияние природы экстрагента. Предварительными опытами было установлено, что заметная экстракция хлорталлата наблюдается также при использовании этилацетата в качестве экстрагента. Малые размеры молекул этилацетата по сравнению с бутилацетатом и большая основность должны благоприятствовать его сольватирующей способности по отношению к экстрагируемому соединению. Применением этилацетата в качестве экстрагента была изучена зависимость значений ОП соответствующих экстрактов от концентрации реагента-красителя при различных кислотностях водной фазы (рис. 3а).

Экстракты хлорталлата АО, полученные при рН 2,0 (кр. 1), обеспечивают такие же значения ОП, что и соответствующие бутилацетатные экстракты (0,32—0,34) (рис. 1). Это указывает на один и тот же состав экстрагирующихся при этом соединений ($AO:Ti(III)=2:1$), что подтверждается методом изомольных серий (рис. 3б). Увеличение кислотности водной фазы до рН 1,0 (кр. 2) приводит к уменьшению вдвое отношения основных компонентов (рис. 3б, кр. 1). Таким образом, соэкстракция простой соли АО при использовании в качестве экстрагента этилацетата проявляется в зависимости от кислотности водной фазы. Своеобразный ход зависимости, полученной при рН 1,4 (рис. 3а, кр. 3), иллюстрирует, очевидно, конкурирующие сольвати-

рующие действия простой соли АО и экстрагента-этилацетата: при меньшей концентрации АО четче проявляется действие этилацетата, а увеличение концентрации АО благоприятствует соэкстракции простой соли АО. Вместо ожидаемой при этом области «насыщения» наблюдается медленный рост ОП экстрактов, стремящийся к отношению компонентов АО и ТI(III), равному 2:1.

ԱԿՐԻՊԻՆԱՅԻՆ ՕՐԱՆՃՈՎ ՔԼՈՐԹԱԼԱՏ ԻՈՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՄԱՆ ՔԻՄԻՉՄԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ակրիդինային օրանժով (ԱՕ) քլորթալատի էքստրահումը կախված ԱՕ-ի կոնցենտրացիայից, ջրային ֆազի թթվությունից և օրգանական լուծիչի բնույթից: Հաստատվել է, որ թթվության $\text{pH}=2,0-0,35$ N HCl միջակայքում էքստրահվող միացության կոմպոնենտների (ներկի կատիոն: քլորթալատ կոմպլեքսային անիոն) հարաբերությունը կազմում է 2:1: Յույց է տրվել, որ հարակից էքստրահվում է նաև ներկանյութի հասարակ աղը: Բուտիլացետատի փոխարինումը էթիլացետատով բերում է համապատասխան էքստրակտների օպտիկական խտության կրկնակի նվազման և կոմպոնենտների վերահիշյալ հարաբերության փոփոխության (1:1):

Ներկանյութի բացակայությամբ քլորթալատ իոնի նախնական քանակական կորզումը բուտիլացետատով և ներկ պարունակող ջրային ֆազի հետ օրգանական ֆազի հետագա թափահարումը նույնպես բերում է կոմպոնենտների 2:1 հարաբերությամբ միացության առաջացման, որը վկայում է էքստրահվող միացության բաղադրության վերարտադրելիության մասին:

ON THE CHEMISTRY OF EXTRACTION OF CHLOROTHALLATE ION BY ACRIDINE ORANGE

V. M. TARAYAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISSIAN

The extraction of chlorothallate with acridine orange (AO) depending on AO concentration, aqueous phase acidity and nature of organic solvent has been investigated. It was established that the ratio of the components to be extracted in the acidity interval of $\text{pH}=2,0-0,35$ is equal to 2:1. It was shown that the simple salt of the reagent dye is also extracted together with the ionic associate. Substitution of butyl acetate by ethyl acetate at $\text{pH}=1,0$ leads to a twofold decrease in optical density and the ratio of the components becomes equal to 1:1.

A preliminary quantitative removal of the chlorothallate anion with butyl acetate in the absence of the dye and further shaking of the organic phase with the aqueous phase containing the dye leads to the same results ascertaining the reproducibility in the composition of the extracted compound.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блюм, Л. И. Опарина, Зав. лаб., 36, 897 (1970).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ДАН Арм. ССР, 51, 219 (1970).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, ЖАХ, 26, 1745 (1971).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 26, 903 (1973).
6. В. М. Тараян, Ф. М. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 65 (1973).
7. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Зологов, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
8. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 27, 825 (1974).
9. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 28, 992 (1975).
10. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1976).
11. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, ДАН Арм. ССР, 63, № 1, 36 (1976).
12. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Дж. А. Микаелян, Ж. В. Саркисян, Тезисы IV Всесоюзн. конф. «Орг. реагенты в аналит. химии», Киев, 1976, часть 2, стр. 150.
13. И. А. Блюм, Н. А. Бруштейн, ЖАХ, 31, 1669 (1976).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.612+547.322/333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІV. ОБРАЗОВАНИЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ ЩЕЛОЧНОМ
 РАСЩЕПЛЕНИИ ХЛОРИСТОГО ДИМЕТИЛФЕНИЛ(3-ХЛОР-
 2-БУТЕНИЛ)АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Т. А. АЗИЗЯН

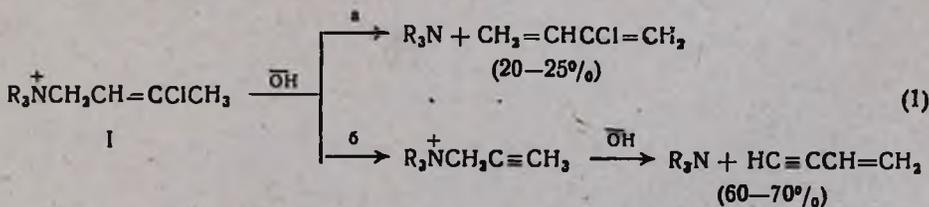
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 IV 1977

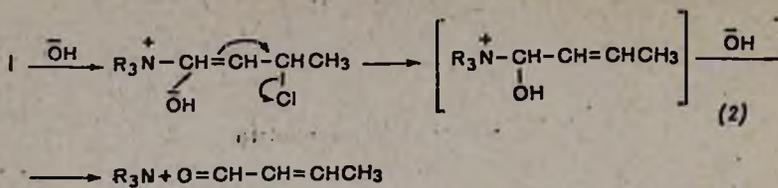
Показано благотворное влияние фенильной группы в аммониевом катионе на прототропную изомеризацию 3-хлор-2-бутенильной группы в 3-хлор-1-бутенильную. Вследствие этого основным направлением щелочного расщепления становится не дегидрохлорирование-расщепление с образованием винилацетилен, а нуклеофильное замещение γ -хлора с переносом реакционного центра, приводящее к образованию кротонового альдегида.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

При водно-щелочном расщеплении солей триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония (I) наряду с 1,4-отщеплением имеет место дегидрохлорирование-расщепление, в результате чего в качестве неаминных продуктов образуются хлоропрен и винилацетилен [1].



Теоретически не исключается возможность протекания реакции и по схеме (2), включающей изомеризацию 2,3-непредельной группы в 1,2-непредельную, нуклеофильное замещение хлора и расщепление на третичный амин и кротоновый альдегид.



Однако, как уже было установлено [2], в случае солей триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония такое течение реакции наблюдается в незначительной степени.

Можно было ожидать существенного изменения в ходе реакции при наличии фенильной группы, которая, как известно, оказывает заметное влияние на прочность связей остальных групп, входящих в состав аммониевого катиона. И действительно, как это видно из приведенных в таблице результатов щелочного расщепления хлористого диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммония (II), фенильная группа оказывает существенное влияние на ход реакции. Это особенно заметно при расщеплении спиртовой щелочью. При этом анионизация хлора происходит почти исключительно в результате нуклеофильного замещения, приводящего к образованию кротонового альдегида. Дегидрохлорирование-расщепление с образованием винилацетилена почти полностью подавляется.

При расщеплении соли II водной щелочью при 25—50° преобладает дегидрохлорирование. Однако при этом дальнейшее расщепление с образованием винилацетилена не имеет места. Выход кротонового альдегида всего 3—4%. Последний заметно повышается (41%) при проведении реакции на кипящей водяной бане. Этот факт можно рассматривать как свидетельство о более высокой энергии активации нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра по сравнению с энергией активации дегидрохлорирования.

Выход хлоропрена мало зависит от природы растворителя и температуры.

Экспериментальная часть

Общее описание щелочного расщепления хлористого диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммония (II). В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником и охлажденным до —70° змеевиковым приемником, вносились равные объемы 1,5 н спиртового или водного раствора соли и 6 н едкого кали. После указанной в таблице температурной обработки реакционная смесь разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Если в приемнике имелся отгон, то он прибавлялся к эфирному экстракту. Титрованием эфирного экстракта определялось количество диметиланилина. В водном слое титрованием определялось количество ионного хлора (в *г-ат/г-моль* ис-

ходной соли). Эфирный экстракт промывался соляной кислотой, сушился и отгонялся. Хлоропрен собирался при 56—57°/680 мм, кротоновый альдегид—при 98—101°/680 мм, n_D^{20} 1,4370, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 186°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. По весу содержимого змеевикового приемника определялось количество винилацетилена, идентифицированного с помощью раствора Илосвая.

Таблица

Результаты взаимодействия хлористого диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммония с 4-кратным мольным количеством 25% раствора едкого кали в спиртовой и водной средах

| Температура, °С | Продолжительность, час | Диметиланилин, выход, % | | Cl г-ат/ I г-моль соли | | Выход неаминных продуктов реакции, % | | | | | |
|-----------------|------------------------|-------------------------|------|---------------------------|-------|--------------------------------------|------|------------------|-------|---------------|------|
| | | спирт | вода | спирт | вода | хлоропрен | | кротон. альдегид | | винилацетилен | |
| | | | | | | спирт | вода | спирт | вода | спирт | вода |
| 25 | 72 | 97,4 | 20,4 | 0,63 | 0,47 | 30,5 | 15,4 | 59,6 | следы | следы | — |
| 50 | 3 | 72,9 | 23,2 | 0,44 | 0,69 | 30,0 | 18,0 | 39,2 | 3,7 | — | — |
| 50 | 5 | 83,3 | 28,0 | 0,50 | 0,73 | 30,1 | 25,3 | 50,1 | 3,2 | — | — |
| кип. вод. баня | 2 | 97,5 | 99,6 | 0,76 | 0,669 | 22,0 | 29,4 | 69,9 | 41,4 | — | 24,0 |
| 20—80 | 0,5 } 2 | 97,9 | 95,6 | 0,79 | 0,71 | 22,6 | 24,7 | 70,8 | 4,0 | следы | 63,0 |
| кип. вод. баня | | | | | | | | | | | |
| 50 | 5 } 2 | 100,0 | 97,7 | 0,70 | 0,704 | 30,7 | 25,6 | 60,4 | 3,6 | 6,0 | 60,4 |
| кип. вод. баня | | | | | | | | | | | |

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХІV. ԿՐՈՏՈՆԱԼԴԵԶԻՒԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼ- (3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԻ ԸՆԴՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Տ. Ա. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Ե. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ
և Տ. Ա. ԱԶԻԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ամոնիումային կատիոնում ֆենիլ խմբի առկայութիւնը հեղտացնում է 3-քլոր-2-բուտենիլ խմբի իզոմերումը 3-քլոր-1-բուտենիլի և հիմնային ճեղքումը հիմնականում ուղեկցվում է քլորի նուկլեոֆիլ տեղափոխմամբ, որի հետևանքով ստացվում են հրրորդային ամին և կրոտոնալդեհիդ:

INVESTIGATIONS OF THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

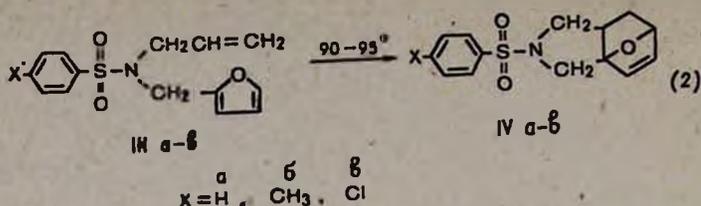
CXXXIV. CROTONALDEHYDE FORMATION BY AN ALKALINE CLEAVAGE OF
DIMETHYLPHENYL(3-CHLORO-2-BUTENYL)AMMONIUM CHLORIDE

A. T. BABAYAN, T. A. SAHAKIAN, A. Ch. GYULNAZARIAN and T. A. AZIZIAN

It has been shown that the alkaline cleavage of dimethylphenyl-(3-chloro-2-butenyl)ammonium chloride leads to the formation of crotonaldehyde together with chloroprene and vinylacetylene.

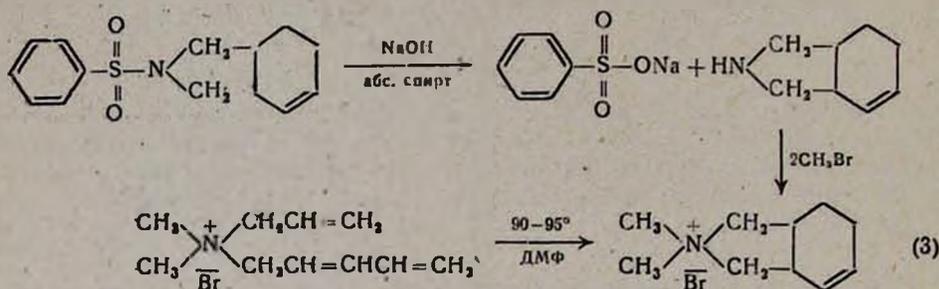
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
2. Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 398 (1976).



Исходные амиды получены взаимодействием бензолсульфонил-хлорида с аллил-2,4-пентадиенил- и аллилфурфуриламинами (табл. 1). Последние получены по прописи [1].

Индивидуальность исходных сульфамидов и продуктов их циклизации установлена с помощью ТСХ, состав и строение—данными элементного анализа и УФС, а также химическим путем—щелочным гидролизом IIIa в тетрагидроизоиндолин (схема 3).



Индивидуальность 3a,4,5,7a-тетрагидроизоиндолина установлена ТСХ и ГЖХ, состав и строение—элементным анализом, ИК спектрами, а также отсутствием депрессии т. пл. продукта его бромметилирования в смеси с бромистым диметилтетрагидроизоиндолином, полученным встречным синтезом (схема 3).

В отличие от ацильных аналогов для циклизации вышеприведенных амидов Ia-в и IIIa-в требуется продолжительное нагревание.

Снижение скорости циклизации при переходе от ациламидов к бензолсульфамидам, по-видимому, связано с пространственными затруднениями, создаваемыми двумя кислородными атомами. На модели видно, что из-за этих атомов затруднено копланарное расположение реагирующих групп.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, УФ спектры — на спектрофотометре «Specord uv-vis», ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol-uv-254» (проявление — парами йода), ГЖХ — на хроматографе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, l = 1 м, d = 6 мм).

Исходные сульфамиды Ia—в, IIIa—в

Таблица 1

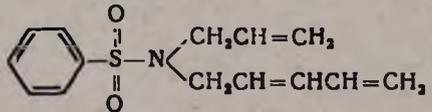
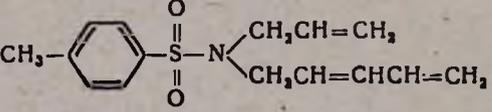
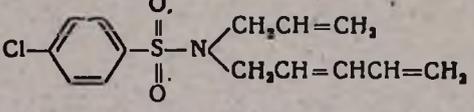
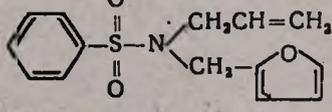
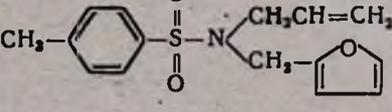
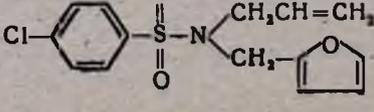
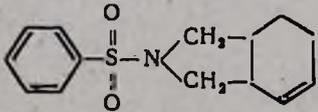
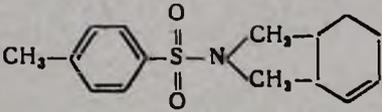
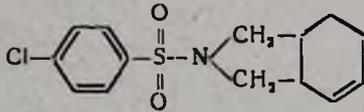
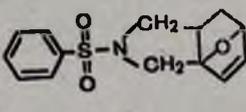
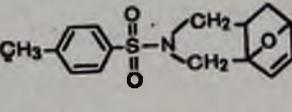
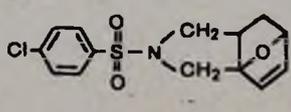
| Соединение | Исходный амид | Выход, % | Т. кип., °С/мм | d_4^{20} | n_D^{20} | N, % | | УФС, к.м |
|------------|--|----------|----------------|------------|------------|---------|-----------|----------|
| | | | | | | найдено | вычислено | |
| Ia |  | 85 | 204—205/3 | 1,1581 | 1,5638 | 5,32 | 5,32 | 230 |
| Iб |  | 85 | 210—212/2 | 1,1410 | 1,5595 | 5,09 | 5,06 | 235 |
| Iв |  | 90 | 195—200/4 | 1,2072 | 1,5620 | 5,03 | 4,71 | 230 |
| IIIa |  | 95 | 191—193/2 | 1,2817 | 1,5590 | 4,91 | 5,06 | 220 |
| IIIб |  | 90 | 206—208/2 | 1,2796 | 1,5552 | 4,80 | 4,81 | 225 |
| IIIв |  | 95 | 195—196/2 | 1,2664 | 1,5627 | 4,30 | 4,49 | 220 |

Таблица 2

Продукты циклизации IIa—в, IVa—в

| Соединение | Продукт циклизации | Продолж. нагревания, час | Выход, % | Т. пл., °C | Т. кип., °C/мм | d_4^{20} | n_D^{20} | N, % | |
|------------|--|--------------------------|----------|------------|----------------|------------|------------|---------|-----------|
| | | | | | | | | найдено | вычислено |
| IIa |  | 50—60 | 90 | — | 224—225/3 | 1,2317 | 1,5649 | 5,40 | 5,32 |
| IIb |  | 50—60 | 95 | — | 223—225/2 | 1,1998 | 1,5627 | 5,03 | 5,06 |
| IIв |  | 50—60 | 95 | — | 235—236/4 | 1,2905 | 1,5640 | 4,98 | 4,71 |
| IVa |  | 50÷60 | 95 | 124—125 | — | — | — | 5,14 | 5,06 |
| IVб |  | 50÷60 | 90 | гигроск. | — | — | — | 5,13 | 4,81 |
| IVв |  | 50÷60 | 95 | 119—120 | — | — | — | 4,61 | 4,49 |

Синтез исходных амидов и их циклизация осуществлены по [1] (табл. 1, 2).

Щелочной гидролиз 2-бензолсульфонил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина. Взаимодействием 6,5 г (0,025 моля) 2-бензолсульфонил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина с 1,5 г (0,38 моля) NaOH в 20 мл абс. спирта получено 2,8 г (92%) 3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина. Т. кип. 74—75°/5 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9157, M_{rD} 38,53; выч. 37,88. Найдено %: N 11,20; $C_8H_{12}N$. Вычислено %: N 11,38. ИК спектр, ν см⁻¹: 1640, 3020 (циклогексеновое кольцо). Пикрат, т. пл. 103—104°. Найдено %: N 16,12. Вычислено %: N 15,91. Продукт бромметилирования не дает депрессии температуры плавления в смеси с бромистым 2,2-диметилтетрагидроизоиндолинием.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXII. ՍՈՒՆՈՔՔՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ(ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ)-
ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Տ. Ռ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ,
Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է սուլֆոթթունների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ- (ֆուրֆուրիլ)ամիդների ցիկլման ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ ցիկլումը կատարվում է շատ դանդաղ: Ստացված միացութունների կառուցվածքը հաստատված է ֆիզիկա-քիմիական եղանակներով: Ցիկլման պրոդուկտի հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է տետրահիդրոհինդոլին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXII. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL-
(FURFURYL)SULPHONIC ACID AMIDES

R. S. MKRTCHIAN, G. H. TOROSSIAN, T. R. MELIKIAN,
K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)sulphonic acid amides undergo intramolecular cyclization on heating.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 388 (1976).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІІІ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-
 2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ (ФУРФУРИЛ) АМИДОВ
 БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Г. О. ТОРОСЯН, Р. С. МКРТЧЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН,
 К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Установлено, что аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды бензойных кислот подвергаются внутримолекулярной циклизации почти с количественным выходом. Показано, что циклизация протекает самопроизвольно. Щелочным гидролизом продуктов циклизации получен тетрагидроизоиндолин.

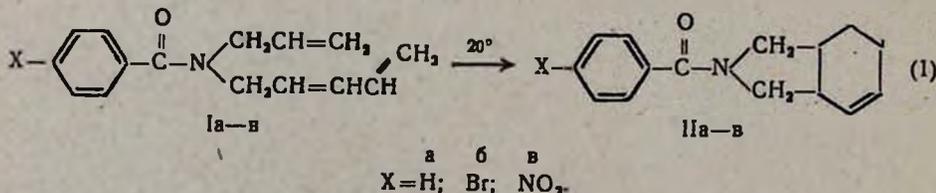
Табл. 2, библ. ссылок 3.

Аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды алифатических карбоновых кислот подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием 2-ацетил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолинов [1, 2].

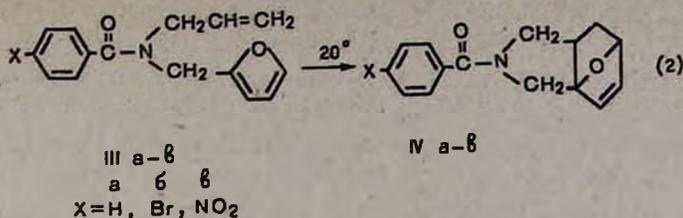
С целью расширения области применения в настоящей работе синтезированы и изучены аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды бензойных кислот Iа-в и IIIа-в.

Циклизация этих амидов происходит исключительно легко. Заместители Вг и NO₂ в пара-положении настолько облегчают циклизацию, что не удастся выделить исходные амиды I б, в и III б, в, получают продукты циклизации.

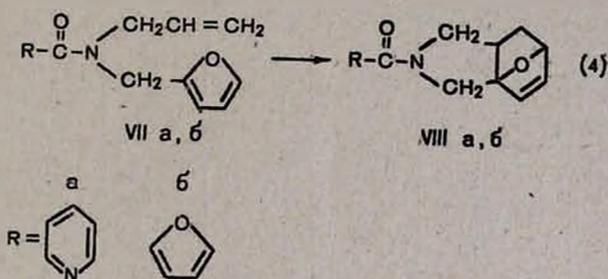
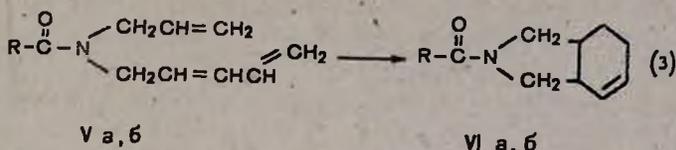
Циклизация амидов I а-в приводит к образованию 2-бензамидо-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолинов II а-в



а амидов III а-в—2-бензамидо-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксиизоиндолинов IV а-в

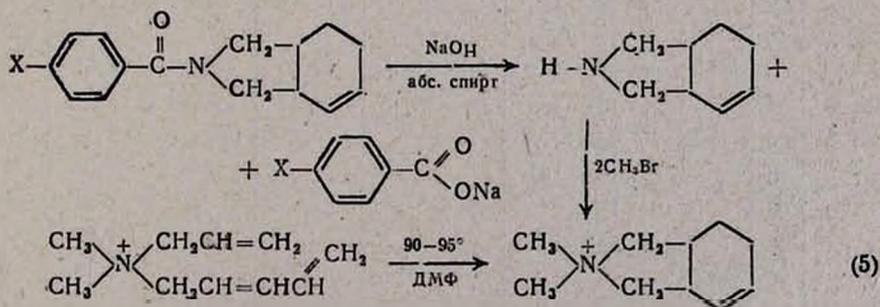


Подвергнуты внутримолекулярной циклизации амиды никотиновой (Va, б) и фуранкарбоновой кислот (VII a, б).



Циклизация осуществлена нагреванием амидов или их спиртовых растворов (табл. 2). Исходные амиды получены взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот с аллил-2,4-пентадиениламином или аллилфурфуриламином (табл. 1). Индивидуальность продуктов циклизации установлена с помощью ТСХ, состав и строение — данными элементного, УФ спектрального анализов, а также химическим путем.

На примере амидов IIa и IIб показано, что при щелочном гидролизе получают 3a,4,5,7a-тетрагидронориндолин и натриевая соль соответствующей бензойной кислоты.



Индивидуальность 3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина установлена ТСХ и ГЖХ, состав и строение—элементным и ИК спектральным анализами, а также отсутствием депрессии температуры плавления бромистой соли диметил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина в смеси с известным образцом, полученным встречным синтезом (схема 5).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, УФ спектры—на спектрофотометре «Spectord uv-vis». ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol uv-254» (проявление — парами йода), ГЖХ — на хроматографе «Хром-31» (колонка—агнезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мм/мин, l=1 мм, D=6 мм).

Синтезы исходных и циклизированных амидов проведены по [2] (табл. 1, 2).

Таблица 1

Исходные амиды

| Соединение | Выход, % | Т. кип., °С/мм | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | N, % | | УФМ, нм |
|------------|----------|-------------------|------------------------------|------------------------------|---------|-----------|------------|
| | | | | | найдено | вычислено | |
| Ia | 95 | 170—172/3 | 1,0362 | 1,5570 | 6,11 | 6,17 | 220 |
| Va | 90 | 178—180/5 | 1,0702 | 1,5742 | 12,52 | 12,28 | 215 |
| Vб | 90 | 174—175/3 | 1,0899 | 1,5472 | 6,52 | 6,45 | 215 |
| IIIa | 95 | 155—158/2 | 1,1289 | 1,5605 | 5,60 | 5,81 | 220 |
| VIIa | 90 | 197—199/5 | 1,1537 | 1,5722 | 11,46 | 11,57 | 210 |
| VIIб | 90 | 176—177/5 | 1,1723 | 1,5448 | 6,02 | 6,06 | 220 |

Таблица 2

Продукты циклизации

| Соединение | Выход, % | Прод. нагрев., час | Т. пл., °С | Т. кип., °С/мм | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | N, % | |
|------------|----------|--------------------|------------|----------------|------------------------------|------------------------------|---------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено |
| IIa | 90 | 4—6 | гигроскоп. | 195—196/2 | 1,1011 | 1,5622 | 6,20 | 6,17 |
| IIб | 95 | — | 125—126 | — | — | — | 4,72 | 4,58 |
| IIв | 95 | — | 174—175 | — | — | — | 10,74 | 10,29 |
| VIa | 90 | 10—12 | гигроскоп. | 195—197/5 | 1,1000 | 1,5712 | 12,61 | 12,28 |
| VIб | 90 | 10—12 | 105—106 | 190—191/3 | 1,1817 | 1,5584 | 6,54 | 6,45 |
| IVa | 95 | 4—6 | 115—117 | — | — | — | 5,89 | 5,80 |
| IVб | 90 | — | 127—128 | — | — | — | 9,60 | 9,49 |
| IVв | 90 | — | 152—154 | — | — | — | 4,61 | 4,34 |
| VIIIa | 95 | 10—12 | 137—138 | — | — | — | 11,60 | 11,57 |
| VIIIб | 95 | 10—12 | 129—130 | — | — | — | 6,10 | 6,06 |

Щелочной гидролиз 2-бензамидо-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина (IIa). Взаимодействием 6 г (0,027 моля) IIa с 1,5 г (0,038 моля) NaOH в 20 мл абс. спирта получено 2,9 г (90%) 3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина, т. кип. 74—75°/5 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9157. Найдено %: N 11,20. C₈H₁₃N. Вычислено %: N 11,38. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640, 3020—циклогексеновое кольцо. Пикрат, т. пл. 103—104°. Найдено %: N 16,12. C₁₄H₁₆N₄O₇. Вычислено %: N 15,91. Бромистый диметил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолин, т. пл. 197—198°. Не дает депрессию температуры плавления смеси с известным образцом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХІІІ. ԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ(ՅՈՒՐ-
ՅՈՒՐԻԼ)ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԼԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ, Տ. Ռ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ,
Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է բենզոյական թթուների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ցիկլման ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ ցիկլումը կատարվում է ինքնաբերաբար: Ստացված միացությունների կառուցը հաստատված է ֆիզիկա-քիմիական եղանակներով: Ցիկլման պրոդուկտների հիմնային հիդրոլիզի արդյունքում ստացվել է տետրահիդրոիզոինդոլին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

СХХХІІІ. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL-
(FURFURYL)BENZOIC ACID AMIDES

G. H. TOROSSIAN, R. S. MKRTCHIAN, T. R. MELIKIAN,
K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)benzoic acid amides undergo intramolecular cyclization on heating.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Т. Р. Меликян, Арм. хим. ж., 29, 90 (1976).
2. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 388 (1976).
3. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 10, 202 (1974).

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К СОЛИ
ТРИФЕНИЛ(3-ФЕНИЛ-1,2-ПРОПАДИЕНИЛ)ФОСФОНИЯ

Ж. А. АКЛЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН, Ф. С. КИНОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 IV 1977

Изучено присоединение нуклеофилов к бромистой соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфония (I). Показано, что в случае пиперидина, дифенилфосфина, пропилового спирта, бутилмеркаптана и триэтилфосфита получают чистые аддукты по α , β -непредельной связи. При присоединении аллилмеркаптана образуется смесь двух продуктов присоединения по обоим непредельным связям фосфониевого комплекса. Установлено, что α , β -изомер получается в результате прототропной изомеризации β , γ -изомера в условиях реакции. Изучена склонность к изомеризации всех остальных продуктов присоединения нуклеофилов к соли I.

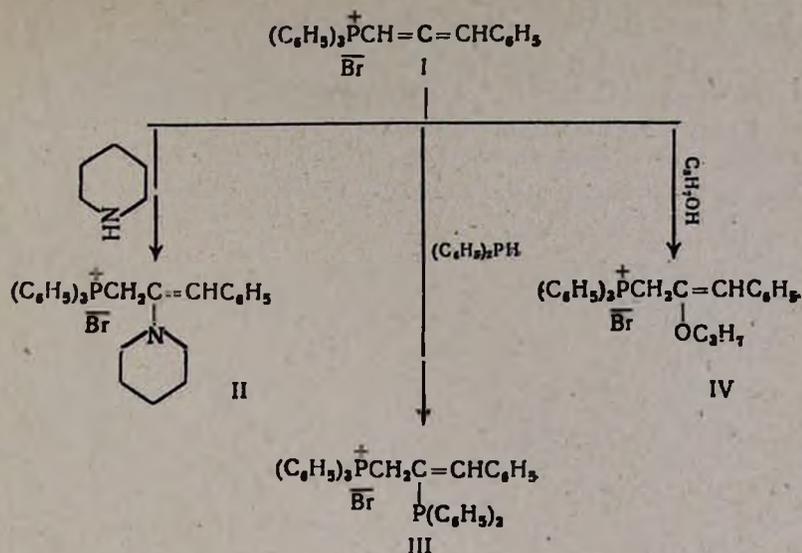
Библ. ссылок 1.

Недавно нами были кратко описаны реакции диэтиламина и бутилового спирта с бромистой солью трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфония (I) [1].

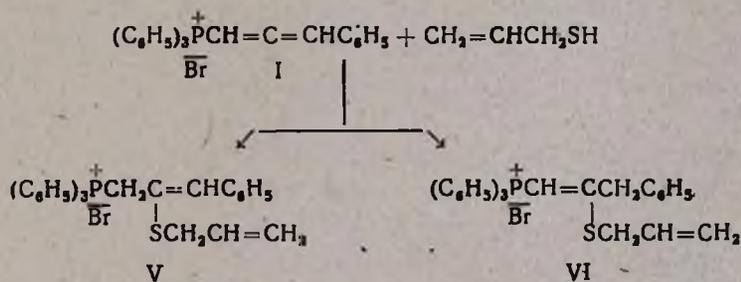
Настоящая работа, являющаяся продолжением исследований в этой области, посвящена взаимодействию соли I с пиперидином, пропиловым спиртом, аллил- и бутилмеркаптанами, дифенилфосфином и триэтилфосфитом.

Пиперидин и дифенилфосфин аналогично диэтилмину легко реагируют с I уже при комнатной температуре, образуя индивидуальные продукты присоединения по α , β -непредельной связи почти с количественными выходами. Сходно протекает реакция с пропиловым спиртом, однако она требует нагревания при 70°.

В ИК спектрах продуктов присоединения имеются поглощения, присущие фенильной группе и β , γ -непредельной связи четвертичной фосфониевой соли.



Значительно труднее присоединяются к аллилфосфониевой соли I меркаптаны. Для присоединения бутилмеркаптана требуется нагревание на кипящей водяной бане. Аллилмеркаптан даже в этих условиях присоединяется лишь частично. Для завершения реакции необходимо 2-часовое нагревание при 140°. Интересно, что в первом случае образуется аддукт по α, β-непредельной связи, во втором же — смесь аддуктов по обеим непредельным группам фосфониевого комплекса. В ИК спектре обнаружены частоты, характерные как для α, β- (1620 см⁻¹), так и для β, γ- (1660 см⁻¹) непредельных группировок в четвертичных фосфониевых солях.

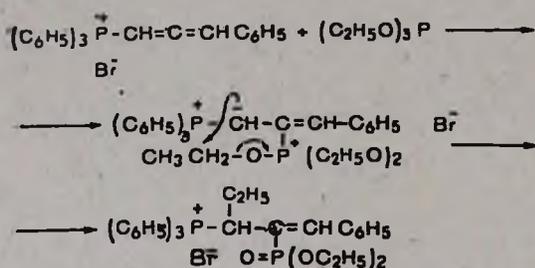


Образование двух изомерных продуктов присоединения в последнем случае обусловлено, по-видимому, частичной изомеризацией первоначально образовавшегося изомера с β, γ-непредельной группой.

В соответствии со сказанным было показано, что полученная смесь аддуктов при 18-часовом нагревании в диметилформамиде (ДМФА) полностью переходит в α, β-изомер.

Мы попытались аналогичным образом осуществить изомеризацию остальных полученных продуктов присоединения нуклеофилов к соли I. Однако аддукты с аминами в условиях изомеризации сходно

построенного сульфида без изменений вернулись обратно, в случае же аддуктов со спиртами и дифенилфосфином наблюдалась лишь частичная изомеризация. Даже после 30-часового кипячения в ДМФА в ИК спектре наряду с частотами, присущими α , β -непредельной связи, наблюдалось интенсивное поглощение, характерное для β , γ -непредельной связи в четвертичных фосфониевых солях. При взаимодействии соли I с триэтилфосфитом следовало ожидать протекания реакции по схеме



VII

включающей в себе атаку триэтилфосфита на центральный углеродный атом алленовой системы с последующим нуклеофильным замещением у α -углеродного атома одной из эфирных групп. И действительно, 5-часовое кипячение соли I с тройным мольным количеством триэтилфосфита в ДМФА привело к образованию индивидуального соединения, отвечающего по данным элементного анализа и ИК спектра аддукту VII. В ИК спектре имеются частоты, характерные для $\text{P}=\text{O}$ группы (1250 см^{-1}) и β , γ -непредельной группы четвертичной фосфониевой соли (1660 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов проверялась с помощью ТСХ, проводимой на силуфоле в системе растворителей бутиловый спирт : уксусная кислота : вода : этиловый спирт, 10:4:3:2.

Бромистый трифенил(3-фенил-2-пиперидинопропен-2-ил)фосфоний (II). К суспензии 1 г (0,0021 моля) соли I в 30 мл ДМФА прибавлено тройное мольное количество пиперидина. Сразу началась реакция со слабым саморазогреванием, приводящая к растворению реакционной смеси. После 2-дневного стояния к раствору был добавлен сухой эфир, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получен 1 г (87,7%) соли II. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: $\bar{\text{Br}}$ 16,05. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{PBr}$. Вычислено %: $\bar{\text{Br}}$ 16,59. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1668 (дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-дифенилфосфинопропен-2-ил)фосфоний (III). К суспензии 2 г (0,0042 моля) соли I в 60 мл ДМФА при

непрерывном токе азота прибавлено 1,5-мольное количество дифенилфосфина, что привело к растворению реакционной смеси. Через 2 суток к раствору был добавлен сухой эфир, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 2,4 г (86%) соли III. Т. пл. 110°. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: С 72,05; Н 5,25. Р 9,16; \bar{V}_g 13,10. $C_{39}H_{33}P_2Vg$. Вычислено %: С 72,78; Н 5,13; Р 9,64; \bar{V}_g 12,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-пропоксипропен-2-ил)фосфоний (IV). К суспензии 1 г (0,0021 моля) соли I в 30 мл ДМФА прибавлено тройное мольное количество пропилового спирта. Смесь нагревалась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 16 час. К полученному раствору был добавлен сухой эфир, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,95 г (85%) соли IV. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: \bar{V}_g 16,30. $C_{30}H_{30}PVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 16,90. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистые трифенил(3-фенил-2-аллилсульфопропен-2-ил)фосфоний (V) и трифенил(3-фенил-2-аллилсульфопропен-1-ил)фосфоний (VI). Смесь 1 г (0,0021 моля) соли I и тройного мольного количества аллилмеркаптана в 30 мл ДМФА кипятилась в колбе с обратным холодильником 16 час. ДМФА был удален в вакууме, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,92 г (63%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь солей V и VI. ТСХ выявила два пятна. Найдено %: С 66,83; Н 5,75; Р 4,38; \bar{V}_g 14,40. $C_{30}H_{28}PSVg$. Вычислено %: С 67,79; Н 5,27; Р 5,83; \bar{V}_g 15,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (α , β дв. связь), 1660 (β , γ дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-бутилсульфопропен-2-ил)фосфоний. К суспензии 1 г (0,0021 моля) соли I в 30 мл ДМФА прибавлено тройное мольное количество бутилмеркаптана. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 6 час. После удаления растворителя осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,94 г (80%) соли VII. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: \bar{V}_g 14,10. $C_{31}H_{32}PSVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 14,67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1667 (дв. связь).

Изомеризация бромистого трифенил(3-фенил-2-пропоксипропен-2-ил)фосфония. Раствор 0,95 г соли IV в 15 мл ДМФА кипятился в колбе с обратным холодильником 30 час. После удаления растворителя осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли остался без изменения. До нагревания найдено %: \bar{V}_g 16,30. $C_{30}H_{30}PVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 15,90. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1670 (дв. связь). После нагревания найдено %: \bar{V}_g 16,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (α , β дв. связь), 1670 (β , γ дв. связь).

Изомеризация бромистого трифенил(3-фенил-2-дифенилфосфинопропен-2-ил)фосфония. Раствор 1 г соли III в 15 мл ДМФА кипятился в колбе с обратным холодильником 30 час. ДМФА был удален в вакууме, осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли остался без изменения. До нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 13,10. $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{Br}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 12,44. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1680 (дв. связь). После нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 12,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1622 (α, β дв. связь), 1680 (β, γ дв. связь).

Изомеризация бромистого трифенил(3-фенил-2-аллилсульфопропен-2-ил)фосфония. Раствор 1 г смеси солей V и VI в 15 мл ДМФА кипятился в колбе с обратным холодильником 18 час. ДМФА был удален в вакууме, осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес остался без изменения. До нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 14,40. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{PSBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 15,06. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1616 (α, β дв. связь), 1668 (β, γ дв. связь). После нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 14,46. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1616 (дв. связь).

Взаимодействие соли I с триэтилфосфитом. Смесь 1 г (0,0021 моля) соли I и тройного мольного количества триэтилфосфита в 30 мл ДМФА кипятилась в колбе с обратным холодильником 5 час. ДМФА удален в вакууме, образовавшийся осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,1 г (80,8%) соли VII. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: С 62,80; Н 5,95; Р 9,89. $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{O}_3\text{Br}$. Вычислено %: С 63,56; Н 5,94; Р 9,95. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1660 (дв. связь), 1250 (P=O), 1590 (бенз. кольцо).

ՏՐԻՖԵՆԻԼ(3-ՖԵՆԻԼ-1,2-ՊՐՈՊԱԴԻԵՆԻԼ)ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻՆ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

ժ. Հ. ԱՔԼՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիֆենիլ(3-ֆենիլ-1,2-պրոպադիենիլ)ֆոսֆոնիում բրոմիդին նուկլեոֆիլների միացման ռեակցիաները, Հաստատված է, որ պիպերիդինի, դիֆենիլֆոսֆինի, պրոպիլսպիրտի, բուտիլմերկապտանի և տրիէթիլֆոսֆիտի դեպքում ստացվում են մաքուր ադուկտներ կրկնակի կապի հաշվին: Ալիլմերկապտանի միացման ժամանակ ստացվում է միացման 2 պրոդուկտների խառնուրդ α, β և β, γ -շահագեցած կրկնակի կապերով:

Հաստատված է, որ α, β -իզոմերը ստացվում է β, γ -իզոմերից, ռեակցիայի պայմաններում պրոտոտրոպ իզոմերման հետևանքով:

Ուսումնասիրված է նաև այլ β, γ -շահագեցած ադուկտների հակումը դեպի իզոմերումը:

NUCLEOPHILIC ADDITION TO TRIPHENYL(3-PHENYL-1,2-PROPADIENYL)PHOSPHONIUM BROMIDE

Zh. H. AKLIAN, R. H. KHACHATRIAN, F. S. KINOYAN and M. H. INJIKIAN

The nucleophilic addition reactions to triphenyl-(3-phenyl-1,2-propadienyl)phosphonium bromide have been studied. It has been established that in the case of piperidine, diphenylphosphine, propanol, butylmercaptane and triethylphosphite pure adducts are obtained on the account of the double bond. It has been shown also that the α,β -isomer is formed due to prototropic isomerization of the β,γ -isomer under the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИАМИНОВ И ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. А. МАНУКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

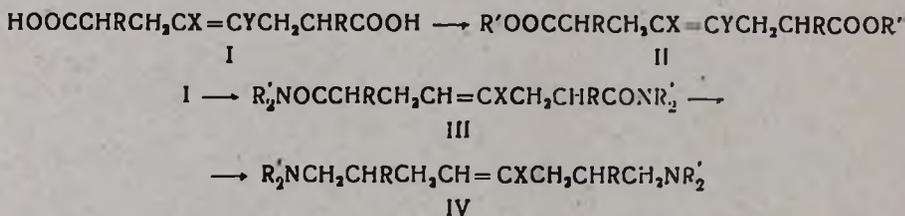
Поступило 23 VI 1976

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот с аминоспиртами или первичными аминами получены соответствующие аминоэфиры и диамины.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Известно, что некоторые производные двухосновных карбоновых кислот обладают курареподобной или ганглиоблокирующей активностью [1—3]. В настоящей работе с целью изучения активности синтезированы производные непредельных аналогов пробковой кислоты.

2,7-Диалкил-4-октен-1,8-диовые кислоты [1] превращены в соответствующие дихлорангидриды, из которых взаимодействием с аминоспиртами или аминами получены аминоэфиры 2,7-диалкил-4,5-дизамещенных (или незамещенных)-4-октен-1,8-диовых кислот (II) или диамины (III). Последние восстановлением алюмогидридом лития (АГЛ) превращены в диамины. Из II и III получены четвертичные аммониевые соли.



Испытания показали слабую гипотензивную активность у дийодметилата бис[(β-диметиламино)этилового эфира]-2,7-дипропил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислоты и слабую антибактериальную активность в отношении грамположительных бактерий у дийодметилатов бис[(β-диметиламино)этилового эфира]-2,7-диизобутил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой и бис[(β-диметил-γ-диметиламино)пропилового эфира]-2,7-дибутил-4-октен-1,8-диовой кислот].

Экспериментальная часть

Чистота всех полученных веществ проверялась ГЖХ и ТСХ. Строение некоторых соединений подтверждено данными ИК спектроскопии.

Таблица 1

Диалкилампиноалкиловые эфиры 2,7-диалкил-4,5-дизамещенных (или пезамещенных)-4-октен-1,8-диовых кислот

| R | R' | X | Y | Выход, % | Т. кип., °C/мм | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | | | Вычислено, % | | | | Т. пл. подметлатов, °C |
|--|---|----|----|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------|------|-------|--------------|-------|------|-------|------------------------|
| | | | | | | | | C | H | N | Cl | C | H | N | Cl | |
| C ₂ H ₅ | (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ | H | H | 89 | 209—211/2 | 0,9499 | 1,4620 | 67,40 | 11,00 | 6,45 | — | 67,61 | 10,60 | 6,57 | — | — |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ | H | H | 82 | 211—213/2 | 0,9448 | 1,4620 | 67,70 | 10,70 | 6,40 | — | 67,61 | 10,79 | 6,57 | — | — |
| C ₃ H ₇ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ | H | H | 88 | 218—220/2 | 0,9421 | 1,4630 | 68,45 | 11,25 | 6,20 | — | 68,72 | 11,01 | 6,16 | — | 102—104 |
| C ₄ H ₉ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ | H | H | 94 | 217—219/1 | 0,9255 | 1,4625 | 70,15 | 11,10 | 5,35 | — | 70,59 | 11,37 | 5,49 | — | 152—154 |
| C ₂ H ₅ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ | Cl | Cl | 92 | 203—204/1 | 1,0776 | 1,4770 | 54,90 | 7,95 | 6,25 | 16,40 | 54,67 | 8,20 | 6,38 | 16,17 | 153—155 |
| C ₃ H ₇ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ | Cl | Cl | 86 | 225—227/2 | 1,0592 | 1,4750 | 56,20 | 8,90 | 5,80 | 15,60 | 56,53 | 8,56 | 6,00 | 15,20 | 140—142 |
| C ₄ H ₉ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ | Cl | Cl | 88 | 233—235/3 | 1,0214 | 1,4800 | 62,00 | 9,49 | 4,73 | 12,00 | 62,17 | 9,67 | 4,83 | 12,25 | 154—156 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ | Cl | Cl | 83 | 197—199/1 | 1,0532 | 1,4800 | 58,40 | 8,55 | 5,55 | 14,10 | 58,18 | 8,88 | 5,60 | 14,34 | 146—148 |
| <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ | (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ | H | Cl | 87 | 188—190/1 | 0,9942 | 1,4795 | 66,35 | 10,20 | 5,20 | 6,85 | 66,12 | 10,47 | 5,14 | 6,52 | — |

Диалкиламиноалкиловые эфиры 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот. К охлажденному до 0—5° раствору 0,01 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовой кислоты в 20 мл абс. бензола при перемешивании прикапывалось 0,04 моля аминоспирта. Реакционная смесь кипятилась 2 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывался. Фильтрат после отгонки растворителя подвергался фракционированию (табл. 1).

Диамиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот и их 4-метилзамещенных. Получены аналогично предыдущему из дихлорангидрида кислоты I и диэтиламина (табл. 2).

Таблица 2

Диамиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот и их 4-метилпроизводных

| R | X | Выход, % | Т. кип., °C/мл | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | | Вычислено, % | | |
|--|-----------------|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------|------|--------------|-------|------|
| | | | | | | C | H | N | C | H | N |
| C ₂ H ₅ | H | 85 | 203—205/2 | 0,9481 | 1,4801 | 71,25 | 11,08 | 7,90 | 71,00 | 11,24 | 8,28 |
| C ₃ H ₇ | H | 86 | 210—212/2 | 0,9407 | 1,4818 | 72,00 | 11,67 | 7,72 | 72,13 | 11,47 | 7,65 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | H | 82 | 216—218/1 | 0,9340 | 1,4823 | 72,87 | 11,80 | 7,30 | 73,09 | 11,68 | 7,10 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | 88 | 208—210/1 | 0,9415 | 1,4829 | 72,50 | 11,40 | 7,25 | 72,63 | 11,58 | 7,37 |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | 80 | 218—220/1 | 0,9385 | 1,4840 | 73,28 | 11,90 | 6,80 | 73,53 | 11,76 | 6,86 |
| <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ | CH ₃ | 79 | 213—215/1 | 0,9343 | 1,4848 | 74,62 | 11,70 | 6,35 | 74,31 | 11,92 | 6,42 |

1,8-бис(Диэтиламино)-2,7-диалкил-4-октены и их 4-метилзамещенные. Смесь 0,15 моля АГЛ в эфире, 20 мл абс. бензола и 0,05 моля диамиды кислоты II кипятилась 4 часа на водяной бане. После охлаждения прибавлялось 15 мл воды и смесь перемешивалась еще в течение часа. Бензольный раствор декантировался с осадка, последний промывался абс. бензолом. Растворитель удалялся и остаток фракционировался в вакууме (табл. 3).

Таблица 3

1,8-бис(Диэтиламино)-2,7-диалкил-4-октены и их 4-метилзамещенные

| R | X | Выход, % | Т. кип., °C/мл | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | | Вычислено, % | | | Т. пл. пикратов, °C |
|--|-----------------|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------|------|--------------|-------|------|---------------------|
| | | | | | | C | H | N | C | H | N | |
| C ₂ H ₅ * | H | 93 | 152—154/2 | 0,8420 | 1,4650 | 77,27 | 13,70 | 9,10 | 77,42 | 13,54 | 9,03 | — |
| C ₃ H ₇ | H | 91 | 160—162/1 | 0,8444 | 1,4661 | 78,40 | 13,45 | 8,27 | 78,10 | 13,61 | 8,28 | 157—158 |
| C ₄ H ₉ | H | 92 | 169—171/2 | 0,8465 | 1,4670 | 78,88 | 13,47 | 7,56 | 78,68 | 16,66 | 7,65 | — |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | 89 | 170—172/2 | 0,8452 | 1,4669 | 78,17 | 13,41 | 7,80 | 78,41 | 13,63 | 7,95 | — |
| <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ | CH ₃ | 87 | 183—185/2 | 0,8497 | 1,4700 | 79,65 | 13,90 | 6,68 | 79,41 | 13,72 | 6,86 | 163—164 |

* Т. пл. йодметилата 162—163°.

ՈՐՈՇ ՉԶԱԳԵՑԱՍ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈԱԿԻԼ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Հ. ՀԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4,5-դիտեղակալված (կամ շտեղակալված) 4-օկտեն-1,8-դի-
թթունների դիքլորանհիդրիդների և ամինոսպիրտների կամ առաջնային ամին-
ների փոխազդեցությունից ստացվել են համապատասխան ամինոէսթերները
և դիամինները: Վերջինների վերականգնումը հանդեցրել է դիամինների:

SYNTHESIS OF SOME UNSATURATED DIAMINES
AND DIALKYLAMINOALKYL ESTERS

A. H. HAKHNAZARIAN, M. A. MANUKIAN and M. T. DANGHIAN

By reaction of dichloranglides of 2,7-dialkyl-4-octen-4,8-dioic acids with aminoalcohols or primary amines have been synthesised corresponding aminoesters and dialkylaminoalkylesters.

The corresponding aminoesters and dialkylaminoalkyl esters have been obtained by the interaction of 2,7-dialkyl-4,5-substituted or non substituted 4-octen-1,8-dicarboxylic acid chlorides with aminoalcohols or primary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մնձջոյն, Օ. Լ. Մնձջոյն, Ն. Ա. Բաբյան, ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 25, 125 (1967);
Ա. Լ. Մնձջոյն, Օ. Լ. Մնձջոյն, Ն. Ա. Բաբյան, Իզվ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 12, 359
(1959); Օ. Լ. Մնձջոյն, Լ. Մ. Թոսկունին, Արմ. քիմ. ժ., 21, 312 (1968);
Ն. Վ. Կլիմովա, Լ. Ն. Լավրովա, Մ. Ի. Շմիրյան, Դ. Ն. Իբադեյա, Խիմ. ֆարմ. ժ.,
1976, 28.
2. R. V. Barlow, H. R. Jng, Brit. J. Pharmacol., 3, 298 (1948).
3. Ա. Լ. Մնձջոյն, Ն. Մ. Օգանձյանյան, Իզվ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 12, 291 (1959).
4. Ա. Ա. Ախնազարյան, Լ. Ա. Խաչատրյան, Կ. Տ. Բաճալյան, Մ. Թ. Դանջյան, ԽԳՏ, 1971, 1590;
Ա. Ա. Ախնազարյան, Լ. Ա. Խաչատրյան, Մ. Ա. Մանուկյան, Մ. Թ. Դանջյան, ԶՕՐԽ, 11,
35 (1975); Ա. Ա. Ախնազարյան, Լ. Ա. Խաչատրյան, Մ. Ա. Մանուկյան, Մ. Թ. Դանջյան,
ԶՕՐԽ, 6, 1774 (1970).

ОКИСЛЕНИЕ 1-ФЕНИЛ-3-ХЛОРБУТЕНА-2 СМЕСЬЮ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И УКСУСНОГО АНГИДРИДА

А. А. ДУРГАРЯН и Г. Е. ЕСАЯН

Ереванский государственный университет
 Ленинканский филиал Ереванского политехнического института

Поступило 27 X 1975

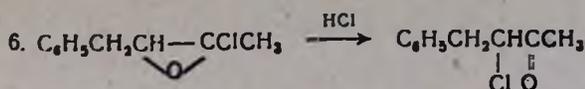
Исследовано окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 смесью перекиси водорода с уксусным ангидридом. Показано, что при этом в основном получают 4-фенил-3-хлорбутанон-2 и 4-фенил-3-ацетоксибутанон-2.

Библ. ссылок 5.

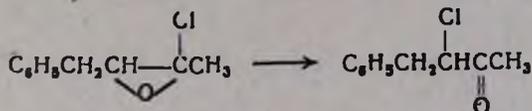
Ранее одним из нас была исследована реакция α -хлоралкенов с надуксусной кислотой. В настоящей статье приводятся результаты окисления 1-фенил-3-хлорбутена-2 смесью 30% перекиси водорода и уксусного ангидрида. В качестве продуктов реакции получены 4-фенил-3-хлорбутанон-2- и 4-фенил-3-ацетоксибутанон-2. Структура 4-фенил-3-хлорбутанона-2 подтверждается следующими данными: а) продукт дает положительную иодоформную реакцию, б) с 2,4-динитрофенилгидразином—известный 2,4-динитрофенилгидразон [1], с тиомочевинной—аминотиазол с 95% выходом и при гидролизе—описанный в литературе 1-фенилбутанол-2-он-3 [3]. Строение 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2 доказывается интенсивным поглощением при 1728—1750 см^{-1} которое является наложением поглощений кетонной и сложноэфирной карбонильных групп, а также интенсивным поглощением при 1240 см^{-1} , характерным для сложноэфирных групп [5]. Кроме того, вещество дает положительную иодоформную реакцию и при гидролизе образует 1-фенилбутанол-2-он-3.

При окислении, вероятно, протекают следующие реакции:

- $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CClCH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CClCH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{O} \\ \text{COCH}_3 \end{array} \text{CH}_3 + \text{HCl}$



Возможно получение 4-фенил-3-хлорбутанона-2 и вследствие внутримолекулярной перегруппировки эпоксида



Исследовано влияние хлористого водорода на выход хлорэпоксида.

Таблица

Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 в присутствии хлористого водорода

| Кол-во пропу- сканий через реакционную смесь HCl, л | Результаты перегонки реакционной смеси | | | | | | | | |
|--|--|--------------------------|------------|------------|--------------------------|------------|------------|--------------------------|------------|
| | остаточное давление, мм | I фракция | | | II фракция | | | III фракция | |
| | | т. пере- гонки, °C | к-во, г | n_D^{20} | т. пере- гонки, °C | к-во, г | n_D^{20} | т. пере- гонки, °C | к-во, г |
| 2 | 3,5 | 90—92 | 2 | 1,5470 | 92—94 | 15,3 | 1,5308 | 94—115 | 8,5 |
| 1 | 6,0 | 80—106 | 2 | 1,5270 | 106—109 | 20,0 | 1,5295 | 109—125 | 7,3 |
| 0,6 | 4,5 | 75—91 | 1 | 1,5270 | 91—97 | 27,2 | 1,5277 | 97—115 | 5,5 |
| 0 | 3,5 | 75—83 | 2 | — | 83—88 | 22,0 | 1,5268 | 88—115 | 8,0 |

Оказалось, что увеличение количества хлористого водорода уменьшает количество α -хлоркетона, а уменьшение, наоборот, увеличивает его.

Экспериментальная часть

Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2. Смесь 100 мл уксусного ангидрида и 25,4 мл 30% перекиси водорода при перемешивании нагревали (не выше 30°) до образования прозрачного раствора. При 36—40° медленно прибавляли 33,3 г 1-фенил-3-хлорбутена-2, растворенного в 27 мл уксусного ангидрида и перемешивали при этой температуре 25 час. После удаления растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток перегнали при 3,5 мм из колбы Клайзена с дефлегматором. Собраны следующие фракции: I—75—83° (2 г), II—83—88° (22 г), III—88—115° (8 г). Повторной перегонкой II фракции получили 21,8 г (60%) 4-фенил-3-хлорбутанона-2 с т. кип. 58—61°/2 мм, n_D^{20} 1,5303, d_4^{20} 1,119 (по данным [1], т. кип. 97—98°/4 мм, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 1,126). Найдено %: С 66,50; Н 6,20; Cl 20,02. Вычислено %: С 65,7; Н 6,0; Cl 19,81.

2,4-Динитрофенилгидразон, полученный по [2], после перекристаллизации из смеси хлороформ-петролейный эфир плавится при 139° (по [1], 138,5—139,5°).

Повторной перегонкой III фракции получено 4,8 г (11,6%) 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2, т. кип. 98—104°/2 мм, n_D^{20} 1,5183, d_4^{20} 1,123, M_{R_D} 55,67, выч. 55,68. Найдено %: С 69,80; Н 6,74. Вычислено %: С 69,70; Н 6,80.

Гидролиз 4-фенил-3-хлорбутанона-2. Смесь 15 г II фракции, 10 г карбоната бария, 100 мл воды при перемешивании кипятили 4 дня. Масляный слой отделили, высушили над сульфатом натрия. После 2-кратной перегонки получено 7 г (57,3%) 1-фенилбутанол-2-она-3, т. кип. 22—26°/3 мм, n_D^{20} 1,5298, d_4^{20} 1,083 (по [3], т. кип. 98°/1 мм, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,085), озазон (из спирта), т. пл. 169—171° (по [3], 172—173°), семикарбазон 169—170° (по [3], 168—170°).

Реакция 4-фенил-3-хлорбутанона-2 с тиомочевинной проведена по [4]. Выход 4-метил-5-бензил-2-аминотиазола 96%, т. пл. 113°.

Гидролиз 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2 проведен по [1]. Из 3 г 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2, 2 г карбоната бария и 20 мл воды получен 1 г (42%) 1-фенилбутанол-2-она-3, т. кип. 84—88°/2 мм, n_D^{20} 1,5238, т. пл. озазона 171—172°.

1-Ֆենիլ-3-քլոր-2-բութենի օքսիդացոնի քրուսնի Պերօքսիդի եւ քսուանիւթի Անհիդրիդի Փոխազդեցոնի Բայան Արդաստիքով

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ Լ Գ. Ե. ԵՍԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-ֆենիլ-3-քլոր-2-բութենի օքսիդացումը քսացանիւթի անհիդրիդի և ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդում 36—40°, օքսիդացման արդյունքում հիմնականում ստացվում է 4-ֆենիլ-3-քլոր-2-բութանոն և 4-ֆենիլ-3-ացետօքսի-2-բութանոն:

OXIDATION OF 1-PHENYL-3-CHLOROBUTEN-2 WITH HYDROGEN PEROXIDE AND ACETIC ANHYDRIDE

A. H. DURGARIAN and G. E. YESSAYAN

Oxidation of 1-phenyl-3-chlorobuten-2 by a heated mixture of acetic anhydride with hydrogen peroxide was investigated at 36—40°C. 4-Phenyl-3-chlorobutanone-2 and 4-phenyl-3-acetoxybutanone-2 were mainly obtained as oxidation products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Mc Phee, Erw Killingsberg, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1232 (1944).
2. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950, стр. 173.
3. Т. И. Темникова, В. А. Кропачев, ЖОХ, 19, 2069 (1949).
4. А. А. Дургарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 51 (1961).
5. П. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 272.

УДК 541.124+661.185.233+547.313.2

ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ТРИФЕНИЛ- И
 ТРИБУТИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
 α -АЛКОКСИВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. М. ТОРГОМЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

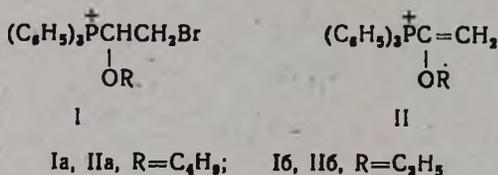
Поступило 12 IV 1977

Изучено водно-щелочное расщепление трифенил- и трибутилфосфониевых солей с α -алкоксивинильной группой. Установлено, что анионная подвижность алкоксивинильной группы несравненно больше фенильной.

Библ. ссылок 2.

Ранее нами было показано [1], что трифенилфосфониевые соли I с α -алкокси- β -бромэтильной группой при взаимодействии с водной щелочью образуют бензол и алкилвиниловый эфир.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено водно-щелочное расщепление алкоксивинилфосфониевых солей II, являющихся дегидробромированными аналогами солей I.



Как показали наши опыты, взаимодействие соли IIa с двойным мольным количеством 25% раствора едкого кали приводит к образованию в качестве бесфосфорных продуктов реакции бутилвинилового эфира (32%), уксусной кислоты (22%) и небольших количеств бензола (1—2%). Из фосфорных продуктов реакции были выделены трифенилфосфин и окись трифенилфосфина.

Бутилвиниловый эфир и бензол получаются в результате протекания двух конкурентных реакций парафинового расщепления за счет фенильной и алкоксивинильной групп.

ном повторении этого опыта нам удалось выделить наряду с бензолом (72%) 25% этилвинилового эфира.

Экспериментальная часть

Соли IIa, б и III получены по прописи [2] для IIб. Выходы составляют 50, 54 и 45,5%, соответственно.

Расщепление бромистого трифенил- α -бутоксивинилфосфония (IIa). Смесь 27 г (0,061 моля) соли, 6,8 г (0,122 моля) едкого кали в 20,4 мл воды нагревалась при 65° в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым до -70°. Расщепление длилось 45 мин. После охлаждения реакционная смесь экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт соединялся с содержащим змеевикового приемника, сушился и осторожно перегонялся с дефлегматором при атмосферном давлении. В перегоне с помощью ГЖХ обнаружено 31,7% бутилвинилового эфира и 2,6% бензола. Из остатка выделено 3,4 г (21,3%) трифенилфосфина с т. пл. 80°.

Остаток в реакционной колбе экстрагирован хлористым метилом, экстракт высушен и перегнан. После удаления растворителя перекристаллизацией из спирта выделено 9,1 г (54%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 152°.

Водный слой был тщательно подкислен после добавления эфира, эфирный слой отделен, высушен и перегнан. После удаления эфира перегонкой получено 0,8 г (21,8%) уксусной кислоты с т. кип. 118°/680 мм.

Расщепление бромистого трифенил- α -этоксивинилфосфония (IIб). Расщепление проводилось аналогично предыдущему. Из 17 г (0,041 моля) соли и 4,6 г (0,082 моля) едкого кали в 13,8 мл воды по окончании расщепления в змеевиковом приемнике собралось 1,9 г (64,3%) этилвинилового эфира с т. кип. 30°/680 мм.

Остаток в реакционной колбе экстрагирован хлористым метилом, экстракт высушен и перегнан. В перегоне хроматографически обнаружены следы бензола. Из остатка перекристаллизацией из спирта выделено 8,4 г (73,6%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 152—153°.

Расщепление бромистого трибутил- α -бутоксивинилфосфония (III). Расщепление проводилось аналогично предыдущему с той лишь разницей, что все операции проводились в токе азота. Из 20,4 г (0,058 моля) соли и 6,5 г (0,115 моля) едкого кали в 19,5 мл воды получено 1,9 г (33,2%) бутилвинилового эфира с т. кип. 89°/680 мм и 10,1 г (79,80%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм.

Расщепление бромистого трифенил- α -этокси- β -бромэтилфосфония (Iб). Расщепление проводилось аналогично [1]. Из 35,4 г (0,071 моля) соли, 12 г (0,213 моля) едкого кали в 36 мл воды получено 1,3 г (25,3%) этилвинилового эфира и 4 г (71,8%) бензола (количества и индивидуальность продуктов определялись с помощью ГЖХ).

Индивидуальность и соотношение продуктов определялись на приборе ЛХМ-8 с катарометром, колонка длиной 2 м, носитель—5% полиэтиленгликоля адипата на целите-545, температура 70—90°, газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин.

**α-ԱԼԿՕՔՍԻՎԻՆԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՏՐԻՖԵՆԻԼ-
ԵՎ ՏՐԻՐՈՒՏԻԼՖՈՍՖՈՆԻՆՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ**

Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α-ալկոքսիվինիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և տրիրուտիլֆոսֆոնիումային աղերի շրահիմնային ճեղքումը: Ցույց է տրված, որ ալկոքսիվինիլ խմբի անիոնային շարժունակությունը անհամեմատ մեծ է ֆենիլ խմբի անիոնային շարժունակությունից:

**THE ALKALINE CLEAVAGE OF TRIPHENYL AND
TRIBUTYLPHOSPHONIUM SALTS CONTAINING AN
ALKOXYVINYL GROUP**

A. M. TORGOMIAN, R. H. KHACHATRIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN
and M. H. INJIKIAN

The alkaline cleavage of triphenyl and tributylphosphonium salts under influence of aqueous alkalines has been studied. It has been shown that the anionic lability of the alkoxyvinyl group is incomparably greater than that of the phenyl group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. A. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 34 (1975).
2. J. M. McIntosh, H. B. Goodbrand, Synthesis, 1974, 862.

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

VIII. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ 4-АЛКОКСИБЕЗОЛСУЛЬФОНИЛАМИДЫ
 И СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ

М. А. КАЛДРИКЯН, А. А. АРОЯН, Н. О. СТЕПАНЯН и Ж. М. БУНАТЯН

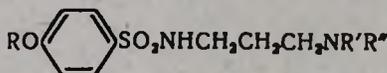
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 IX 1976

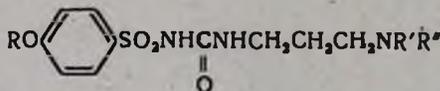
С целью изучения гипогликемических свойств синтезирован ряд аминопроизводных бензолсульфониламидов и сульфониламочевин.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В продолжение исследований в области производных толуоланизолсульфонокислот и сульфаниловой кислоты [1, 2] нами предпринят синтез 4-алкоксибензолсульфониламидов I и сульфониламочевин II с целью испытания их гипогликемической активности.



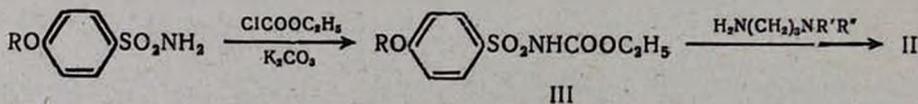
I



II

Синтез I осуществлен введением 4-алкоксибензолсульфохлаоридов [3] в реакцию с 2-кратным избытком N-замещенных аминопропиламинов [4]. При этом амиды I получают в виде масел, разлагающихся при перегонке в вакууме. Поэтому они выделены и охарактеризованы в виде гидрохлоридов.

Сульфониламочевины II получены уретанным способом по схеме



III

Этиловые эфиры III синтезированы нагреванием эквимольных количеств 4-алкоксибензолсульфониламидов [1] и этилового эфира хлоругольной кислоты в присутствии сухого поташа [5].

Сульфонилмочевини II [$R = CH_3, C_2H_5; NR'R'' = N(C_2H_5)_2$] получают в виде неперегоняющихся масел, которые не удалось закристаллизовать.

Структуры I и II подтверждены данными спектроскопии. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения при 1170, 1350, 1180, 1335, 1185, 1340 и 3250—3400 cm^{-1} , характерные для SO_2 и NH групп.

Действие синтезированных сульфониламидов I и сульфонилмочевини II на уровень глюкозы в крови у крыс определялось посредством о-толуидинового реактива «Глюкоза» по [6]. Препараты вводились внутрибрюшинно в дозах 70 и 100 мг/кг. Среди производных I гипогликемическую активность проявляют гидрохлориды γ -диэтиламинопропиламидов 4-этокси-, пропокси- и бутоксибензолсульфокислот, а также гидрохлорид γ -(4-морфолил)пропиламида 4-метоксибензолсульфокислоты, понижающие в дозе 100 мг/кг содержание глюкозы в крови на 11, 15, 16 и 16%, соответственно.

Сульфонилмочевини II ($R = CH_3, C_2H_5, NR'R'' = 1$ -пиперидил) в дозе 70 мг/кг повышают содержание глюкозы в крови в отличие от гидрохлоридов I ($R = CH_3, C_2H_5, NR'R'' = 1$ -пиперидил), которые в той же дозе не влияют на содержание глюкозы.

Таким образом, по гипогликемической активности синтезированные соединения значительно слабее применяемых известных препаратов (орабет, букарбан).

Экспериментальная часть

Хроматографирование I, II в тонком слое проведено на силуфоле UV-254 в системах метанол—аммиак (1:1) и абс. эфир—ацетон (15:1).

Гидрохлориды γ -(*N*-замещенных)аминопропиламидов 4-алкоксибензолсульфокислот (I). К 0,012 моля *N*-замещенного γ -аминопропиламина в 10 мл абс. бензола постепенно добавляют 0,006 моля 4-алкоксибензолсульфохлаорида в 10 мл абс. бензола. Смесь кипятят на водяной бане 5 час., затем добавляют 40 мл воды, отделяют бензольный слой от водного, последний экстрагируют бензольм. Соединенные бензольные экстракты высушивают над безводным сульфатом натрия. Отгоняют бензол, остаток растворяют в 20 мл абс. эфира и к нему добавляют эфирный раствор хлористого водорода до кислой реакции. Выпавший гидрохлорид отфильтровывают и промывают абс. эфиром (табл.).

Этиловые эфиры 4-алкоксибензолсульфонилкарбаминовых кислот (III). Смесь 0,044 моля 4-алкоксибензолсульфамида, 15,1 г (0,11 моля) безводного поташа и 60 мл абс. ацетона, при перемешивании кипятят 3 часа. Затем прикапывают 6,3 г (0,058 моля) этилового эфира хлоругольной кислоты и продолжают нагревание в течение 18 час. Фильтруют, остаток растворяют в 100 мл воды, нерастворившуюся часть отделяют фильтрацией. Фильтрат подкисляют конц. соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывают.

Гидрохлориды 4-алкоксибензолсульфониламидов I

| R | NR'R'' | Выход, % | Т. пл., °C | R _f | Найдено, % | | Вычислено, % | |
|-------------------------------|--|----------|------------|----------------|------------|-------|--------------|-------|
| | | | | | N | Cl | N | Cl |
| CH ₃ | N(C ₂ H ₅) ₂ | 85,0 | 115—117 | 0,50 | 8,80 | 10,01 | 8,46 | 10,52 |
| CH ₃ | 1-пиперидил | 80,8 | 180—181 | 0,63 | 8,38 | 10,66 | 8,02 | 10,16 |
| CH ₃ | 4-морфолил | 55,1 | 199—201 | 0,60 | 8,17 | 10,01 | 8,17 | 10,10 |
| C ₂ H ₅ | N(C ₂ H ₅) ₂ | 60,0 | 93—100 | 0,53 | 8,23 | 10,42 | 7,98 | 10,10 |
| C ₂ H ₅ | 1-пиперидил | 78,3 | 193—194 | 0,64 | 8,13 | 10,01 | 7,72 | 9,77 |
| C ₂ H ₅ | 4-морфолил | 68,1 | 203—204 | 0,59 | 7,93 | 10,02 | 7,67 | 9,71 |
| C ₂ H ₇ | N(C ₂ H ₅) ₂ | 86,3 | 85—86 | 0,51 | 8,07 | 10,12 | 7,67 | 9,71 |
| C ₂ H ₇ | 1-пиперидил | 54,5 | 183—184 | 0,64 | 7,89 | 9,18 | 7,43 | 9,40 |
| C ₂ H ₇ | 4-морфолил | 68,3 | 216—217 | 0,62 | 7,83 | 9,36 | 7,39 | 9,35 |
| C ₄ H ₉ | N(C ₂ H ₅) ₂ | 78,2 | 110—112 | 0,51 | 7,81 | 8,90 | 7,39 | 9,35 |
| C ₄ H ₉ | 1-пиперидил | 85,3 | 185—186 | 0,71 | 6,72 | 8,87 | 7,16 | 9,06 |
| C ₄ H ₉ | 4-морфолил | 59,1 | 211—212 | 0,63 | 7,56 | 9,16 | 7,02 | 9,02 |

Выход этилового эфира 4-метоксибензолсульфонилкарбаминовой кислоты 65,5%, т. пл. 116—117°. Найдено %: N 5,20, S 11,95. C₁₀H₁₃NO₅S. Вычислено %: N 5,40, S 12,35.

Выход этилового эфира 4-этоксibenзолсульфонилкарбаминовой кислоты 70,3%, т. пл. 94—95°. Найдено %: N 4,92, S 11,50. C₁₁H₁₅NO₅S. Вычислено %: N 5,12, S 11,72.

N-(4-Алкоксибензолсульфонил)-N'-[γ-(1-пиперидилпропил) мочевины (II)]. Смесь 0,0035 моля этилового эфира 4-алкоксибензолсульфонилкарбаминовой кислоты, 0,003 моля γ-(1-пиперидилпропил) амина и 10 мл толуола кипятят 5—6 час. По охлаждении выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Выход N-(4-метоксибензолсульфонил)-N'-[γ-(1-пиперидилпропил)]-мочевины 77,8%, т. пл. 192—193°. R_f 0,50. Найдено %: N 12,01, S 9,31. C₁₆H₂₅N₃SO₄. Вычислено %: N 11,82, S 9,02.

Выход N-(4-этоксibenзолсульфонил)-N'-[γ-(1-пиперидилпропил)]-мочевины 73,6%, т. пл. 185—186°, R_f 0,55. Найдено %: N 11,24, S 8,23. C₁₇H₂₇N₃SO₄. Вычислено %: N 11,37, S 8,67.

ԱՐԻՍՈՒՆՆԱԹԹՎԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

VIII. ՏԵՂԱԿԱՎԱՍՏ ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆՑՈՒՍՈՒՆՆԱՄԻՆՆԵՐ ԵՎ ՍՈՒՆՈՒՆԻՄԻՋԱՆՅՈՒԹԵՐ

Մ. Հ. ԿԱՐԻԿՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Ե. Ծ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ Ե Ճ. Մ. ԲՈՒՆԱԹՅԱՆ

Հիպոգլիկեմիկ հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են N-տեղակալված ամինոպրոպիլ խմբեր պարունակող մի շարք 4-ալ-

կօքսիբենզոլսուլֆոնամիդներ և սուլֆոնիլմիզանյութեր: նրանցից 4-էթօքսի-, պրոպօքսի-և բուտօքսիբենզոլսուլֆոնթթոնների γ -դիէթիլամինոպրոպիլամիդների հիդրոքլորիդները, ինչպես նաև 4-մեթօքսիբենզոլսուլֆոնթթվի γ -(4-մորֆոլինո)պրոպիլամիդի հիդրոքլորիդը 100 մգ/կգ դոզայով իջեցնում են գլյուկոզայի պարունակությունը արյան մեջ 11, 15, 16 և 16% -ով:

ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

VIII. SOME SUBSTITUTED 4-ALKOXYBENZENESULPHONAMIDES AND SULPHONYLUREAS

M. H. KALDRIKIAN, H. A. HAROYAN, N. O. STEPANIAN and Zh. M. BUNATIAN

A number of 4-alkoxybenzenesulphonamides and sulphonylureas containing N-substituted aminopropyl groups have been synthesized with the purpose of investigating their hypoglycemic properties. Among them the hydrochlorides of the γ -diethylaminopropylamides of 4-ethoxy, 4-propoxy and 4-butoxybenzenesulphonic acids, as well as the hydrochloride of γ -(4-morpholino)propylamide of 4-methoxybenzene sulphonic acid were found to reduce the blood glucose content by 11, 15, 16 and 16% respectively at a dose of 100 mg/kg.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 488 (1969).
2. А. А. Ароян, Л. А. Григорян, М. А. Калдрикиян, Арм. хим. ж., 26, 1020 (1973); 28, 704 (1975).
3. M. S. Morgan, L. H. Cretcher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948); Japanese pat. 17, 718('61) (1958) (С. А., 57, 7175f (1962)).
4. А. А. Ароян, Р. П. Аршакян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 277 (1962).
5. F. J. Marshall, M. V. Sigal, J. Org. Chem., 23, 927 (1958).
6. Т. Р. Овсепян, И. Н. Николаева, Н. О. Степанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 30 (1973).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
 ОРГАНИЧЕСКИХ α -ОКСИЕЙ

IX. РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ
 С СЕРОВОДОРОДОМ И МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

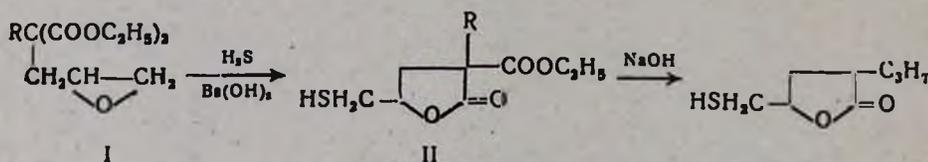
Ереванский государственный университет

Поступило 1 XI 1976

Реакция алкилглицидилмалоновых эфиров с сероводородом происходит с размыканием окисного цикла по правилу Красуского.

Табл. 1, библи. ссылок 1.

Данная работа описывает реакцию алкилглицидилмалоновых эфиров I с сероводородом. Показано, что реакция с сероводородом в присутствии гидрата окиси бария протекает с размыканием окисного кольца по правилу Красуского.



R = а - Pr, б - Bu, в - 1Am, г - Нерт.

В ИК спектрах наблюдаются полосы в областях 1765, 1730, 1100, 1130, 1170—1250, 2570 см^{-1} , характерные для карбонильной группы и SH связи.

На основании данных ГЖХ установлено, что продукты получают в смеси со следами 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-оксиметил-4-бутанолидов [1]. Щелочным гидролизом 2-пропил-2-этоксикарбонил-4-меркаптометил-4-бутанолида получен 2-пропил-4-меркаптометил-4-бутанолид.

Экспериментальная часть

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-меркаптометил-4-бутанолиды.

К 20 г гидроокиси бария в 100 мл воды в непрерывном токе сероводорода прибавлен раствор 0,15 моля алкилглицидилмалонового эфира в 80 мл спирта. Пропускание сероводорода продолжалось еще

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-меркаптомети-4-бутанолды

Таблица

| R | Выход, % | Т. кип., С°/мм | n _D ²⁰ | С, % | | Н, % | | S, % | | Т. пл., С° | Меркаптанд | | Нег. % | |
|------------------------------------|----------|-------------------|------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------------|------------|-----------|--------|-------|
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | | найдено | вычислено | | |
| C ₂ H ₅ | 49 | 135-136/1 | 1,4981 | 53,65 | 64,01 | 7,91 | 7,32 | 12,85 | 13,00 | 179 | 8,92 | 9,26 | 28,81 | 29,00 |
| C ₄ H ₉ | 48 | 145-146/1 | 1,4818 | 55,05 | 55,38 | 7,25 | 7,69 | 11,86 | 12,30 | 188 | 8,54 | 8,90 | 28,11 | 27,90 |
| изо-C ₅ H ₁₁ | 45 | 180-182/1,5 | 1,4850 | 56,20 | 56,9 | 8,43 | 8,02 | 11,24 | 11,3 | 194 | 8,27 | 8,56 | 26,64 | 26,70 |
| C ₄ H ₉ | 47 | 190-191/1 | 1,4720 | 59,41 | 59,60 | 8,22 | 8,60 | 10,01 | 10,59 | 200 | 7,21 | 7,97 | 24,66 | 25,03 |

3 часа. На следующий день смесь нейтрализована углекислым газом, затем отфильтрована, остаток экстрагирован эфиром и высушен над безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме (табл.).

2-Пропил-4-меркаптометил-4-бутанолд. Смесь 1,3 г (0,0052 моля) IIa, 0,62 г гидрокси натрия и 1,2 мл воды кипятилась 4 часа, затем была разбавлена 25 мл воды и экстрагирована эфиром. Остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен над безводным серноокислым натрием. После удаления эфира остаток декарбоксилирован и перегнан в вакууме. Получено 0,3 г (33,2%) IIIa, т. кип., 115—116°/1 мм, 1,4921. Найдено %: С 54,91, Н 8,25, S 18,52. $C_8H_{14}O_2S$. Вычислено %: С 55,17; Н 8,04; S 18,39. Т. пл. меркаптида 174°. Найдено %: S 12,04; Hg 36,85. $C_{16}H_{24}O_4S_2Hg$. Вычислено %: S 11,70, Hg 36,74.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՈՉ ՍԻՄԵՏՐԻԿ α -ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IX. ՅԵՂԱԿԱՎԱՍ ԳԻՏԻԴԻՄԱԼՈՆԱԹՔՎԻ ԴԻԲԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՌԵԱԿՏԻԱՆ ՄՄՄՐԱԶՐԱՄԵԻ ԵՎ ՄՈՆՈԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Զ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Նկարագրված է ալկիլգլիցիդիլմալոնատի դիէթիլէսթերների փոխազդեցությունը ծծմբաջրածնի և էթանոլամինի հետ, որի արդյունքում ստացվել են 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-մերկատոմեթիլ-4-բուտանոլիդներ, հիմնալին հիդրոլիզից ստացվել են 2-ալկիլ-4-մերկատոմեթիլ-4-բուտանոլիդներ և 2-ալկիլ-2,4-(2-օքսիէթիլ)պիպերիդոնիլ-4-բուտանոլիդներ:

REACTION OF DIETHYL GLYCIDYLMALONATES WITH HYDROGEN
SULPHIDE AND MONOETHANOLAMINE

E. G. MESROPIAN, Z. T. KARAPETIAN and M. T. DANGHIAN

It has been shown that 2-alkyl-2-ethoxy-4-mercaptomethyl-4-butanolides and 2-alkyl-2,4-(2'-hydroxyethyl)-piperidonyl-4-butanolides are obtained when diethyl alkylglycidylmalonates are treated with hydrogen sulphide and monoethanolamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547+547—752

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LXI. 5,7,8,13b-ТЕТРАГИДРО-13Н-БЕНЗ(г)ИНДОЛО(2,3-а) ИНДОЛИЗИНЫ

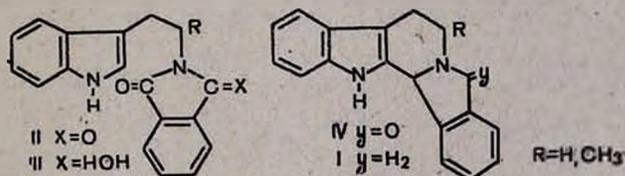
С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 12 V 1977

Как уже отмечалось в ранних работах [1—3], имиды циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты легко восстанавливаются в оксимимидины алюмогидридом лития (АГЛ). Поэтому представлялось интересным осуществить аналогичное восстановление имидов, имеющих в своей структуре ароматическое кольцо Е. Имиды такого строения обычно восстанавливаются в метаноле в присутствии хлористого аммония [4].

Нам удалось показать, что АГЛ является более эффективным восстановителем. При его применении во всех случаях оксимимидины III получают с лучшими выходами и более чистыми.



В качестве исходных компонентов служили триптамин, α -метилтриптамин и фталевый ангидрид.

Имиды II получались, как обычно, сплавлением эквимольных количеств аминов и ангидридов при 180—200° в токе азота, затем они переводились АГЛ в тетрагидрофуране в оксимимидины III с хорошими выходами. Циклизация в лактамы IV проведена в условиях реакции Пикте-Шпенглера. Лактамы восстанавливались в основании I АГЛ в тетрагидрофуране. Лактамы IV и основания I дают отрицательную цветную реакцию Эрлиха, а в ПМР спектре оснований I отсутствует сигнал α -водородного атома индольного ядра, имеющийся в спектре оксимимидина III.

Фармакологическое изучение основания I ($R = CH_3$) показало, что оно в дозе 50 мг/кг внутривенно в опытах на белых мышах не проявляет анальгетического действия.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры — на приборе «Varian T-60» с внутренним стандартом, тетраметилсиланом. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ—ацетон (8,5:1,5), проявитель—пары йода.

Имиды фталевой кислоты II. Смесь 0,05 моля исходного амина и 0,55 моля ангидрида фталевой кислоты сплавления в токе азота при 160—200° до полного удаления следов влаги. Охлажденная желтая масса растворялась в этилацетате. Раствор промывался 10% раствором соляной кислоты, водой, 10% раствором едкого натра, вновь водой и высушивался над серноокислым натрием. После удаления растворителя получались II.

N-[β-(Индолил-3')этил]имид фталевой кислоты (II, R = H). Выход 93%, т. пл. 161—163° (из метанола), R_f 0,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

1620 (бензольное ядро); 1710, 1770 ($O=C-\overset{|}{N}-C=O$); 3390 (NH).
Найдено %: C 74,70; H 5,11; N 10,47. $C_{18}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: C 74,46; H 4,86; N 9,64.

N-[α-Метил-β-(индолил-3')этил]имид фталевой кислоты (II, R = CH₃). Получено 90% аморфного имида. R_f 0,71. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

1618 (бенз. ядро); 1700, 1770 ($O=C-\overset{|}{N}-C=O$); 3400 (NH).
Найдено %: C 75,35; H 0,05; N 9,77. $C_{19}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: C 74,89; H 5,29; N 9,20.

Оксифталиимидины (III). К раствору 0,01 моля имида II в 150 мл сухого тетрагидрофурана по каплям прибавлялся раствор 0,0066 моля АГЛ в 50 мл сухого эфира. Смесь кипятилась в течение часа, после чего охлаждалась и разлагалась 15% щелочью. Раствор сливался с осадка, последний переносился на фильтр и несколько раз промывался тетрагидрофураном. Соединенный раствор высушивался над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывался из абс. метанола.

N-[β-(Индолил-3')этил]-1-оксифталиимидин (III, R = H). Выход 91%, т. пл. 182—184° (из метанола), R_f 0,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (бенз. ядро), 1700 (C=O имид), 3250—3300 (OH), 3330 (NH).

ПМР спектр ($COCl_2$): δ 7,8—7,1 м. д. (4H-ароматические протоны); 5,95 м. д. (1H-олефиновый протон при C-2). Найдено %: C 73,85; H 5,09; N 9,93 $C_{18}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: C 73,95; H 5,51; N 9,58.

N-[α -Метил- β -(индолил-3')этил]-1-оксифталиимидин ($R = CH_3$). Выход 93%, т. пл. 185—187° (абс. метанол), R_f 0,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (бенз. ядро), 1670 ($C=O$, имид), 3260—3300 (ОН), 3370 (NH). Найдено %: С 75,00; Н 6,06; N 9,21. $C_{19}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 74,78; Н 5,92; N 9,15.

Лактамы IV. Раствор 0,01 моля оксимидина и 0,5 мл конц. соляной кислоты в 200 мл метанола кипятится с обратным холодильником 24 часа, после чего большая часть спирта отгонялась. Из раствора в течение ночи выделялись кристаллы, которые отфильтровывались и перекристаллизовывались из метанола.

5-Оксо-5,7,8,13b-тетрагидро-13Н-бенз(g)индоло(2,3-а)индолизин (IV, R = H). Выход 79%, т. пл. 215—220° (с разл.) [5]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (бенз. ядро), 1675 ($C=O$), 3280 (NH). Найдено %: С 78,70; Н 5,22; N 10,80. $C_{18}H_{14}N_2O$. Вычислено %: С 78,81; Н 5,14; N 10,21.

5-Оксо-6-метил-5,7,8,13b-тетрагидро-13-Нбенз(g)индоло(2,3-а)индолизин (IV, R = CH₃). Выход 75%. R_f 0,8; т. пл. 222° (метанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (бенз. ядро), 1670 ($C=O$), 3310 (NH). Найдено %: С 79,13; Н 5,22; N 9,37. $C_{19}H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 79,14; Н 5,59; N 9,71.

Основания I. К раствору 0,06 моля АГЛ при перемешивании в токе азота прибавлялся раствор лактама IV в 150 мл сухого тетрагидрофурана. Кипячение смеси продолжалось 18 час. в токе азота, после чего она разлагалась 15% раствором едкого натра. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор отфильтровывался. После удаления растворителя в атмосфере азота остаток растворялся в эфире, обрабатывался разбавленной соляной кислотой, промывался эфиром, подщелачивался, экстрагировался эфиром и высушивался над едким кали. После отгонки большей части эфира выпадали кристаллы светло-желтого цвета.

5,7,8,13b-Тетрагидро-13Н-бенз(g)индоло(2,3-а)индолизин (I, R = H). Выход 65%, т. пл. 225—228° (из эфира) [5]. В ПМР спектре отсутствует сигнал α -водородного атома индольного ядра. Найдено %: С 83,36; Н 6,29; N 10,28. $C_{18}H_{16}N_2$. Вычислено %: С 83,04; Н 6,04; N 10,76. Цитрат, т. пл. 135—137° (с разл.). Найдено %: С 64,65; Н 5,62; N 6,24. $C_{24}H_{24}N_2O_7$. Вычислено %: С 63,70; Н 5,34; N 6,19.

6-Метил-5,7,8,13b-тетрагидро-13Н-бенз(g)индоло(2,3-а)индолизин (I, R = CH₃). Выход 70%, т. пл. 196° (из эфира), R_f 0,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (бенз. ядро), 2725, 2795 (больмановские полосы), 3280—3310 (NH). Найдено %: С 83,23; Н 6,10; N 10,17. $C_{19}H_{18}N_2$. Вычислено %: С 83,17; Н 6,61; N 10,21. Цитрат осаждался из эфирного раствора. Т. пл. 142—145° (с разл.). Найдено %: С 64,49; Н 5,63; N 6,01. $C_{26}H_{26}N_2O_7$. Вычислено %: С 64,37; Н 5,61; N 6,00.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, О. И. Бакунц, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 28, 153 (1973).
2. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, А. Б. Израелян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 597 (1974).
3. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, С. Р. Овакимян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 28, 345 (1975).
4. S. Wawzonek, M. M. Maynard, J. Org. Chem., 32, 3618 (1967).
5. S. Wawzonek, G. E. Nelson, J. Org. Chem., 27, 1377 (1962).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
2. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 587. (1976).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 20, 420. (1967).
4. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229. (1974).
5. M. Makosza, Tetrahedron, 24, 175 (1968).
6. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарждян, Г. А. Элиазян, С. Г. Мицолян, Арм. хим. ж., 24, 743 (1971).

Հնգամեակ և ֆիզիկական բիմիա

Արդուլլան Ա. Ա., Բոչվառ Դ. Ա., Համբարյան Ն. Գ., Զուրկինա Ն. Գ. — Որոշ
ազատագրումն հանդիսանալու հետևանքումանի հետևողիկերի ՄՕ
հաշվարկը 533

Բեյլերյան Ն. Մ. — R² ուղղիկի և R₂YR₂ մոլեկուլի միջև ընթացող սեպիցիայի
արագության մոլեկուլի իննացման պոտենցիալից ունեցած կախման
մասին 540

Նդոյան Ռ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ., Հովսեփյան Մ. Ա., Դանիսյան Վ. Ա. — Միջա-
վայրի իննդեն պարամետրերի ազդեցությանը մեթակրիլաթթվի և դիմե-
թիլդիմեթիլմեթիլալդիմեթիլ համապոլիմերների կոպոլիցիտի պոլիդիսպեր-
սության վրա 550

Նդոյան Ռ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ., Գևորգյան Լ. Ս. — Միջավայրի մածուցիկության
ազդեցությանը վիսկոզիտետայի ազդեցությանը պոլիմերման վրա 555

Նդոյան Ռ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ., Մարմարյան Գ. Ա., Գևորգյան Մ. Կ. — Պոլիվի-
նիլացետատի սապոնացումը անընդհատ եղանակով ջրի առկայությամբ
վիսկոզիտետայի պոլիմերիկա 559

Մեծագանակ և անալիտիկ բիմիա

Քառայան Վ. Մ., Միրզոյան Ֆ. Վ., Սարգսյան Ժ. Վ. — Ալիբեյլիյանի օրոնոմով
քլորթալա իոնի էքստրահման քիմիկոսի մասին 563

Օրգանական բիմիա

Բաբայան Ա. Ք., Սահակյան Տ. Ա., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Արդյան Տ. Ա. — Հե-
տադոսություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնա-
գավառում: CXXXIV. Կրոտոնալդենիդի առաջացումը դիմեթիլֆենիլ(3-
քլոր-3-բուտենիլ)ամոնիում քլորիդի նկարագրման մասանակ 569

Մկրտչյան Ռ. Ս., Քորոսյան Գ. Հ., Մելիքյան Տ. Ռ., Քահանայան Կ. Մ., Բաբայան
Ա. Ք. — Հետադոսություններ ամինների և ամոնիումային միացություն-
ների բնագավառում: CXXXII. Սուլֆոթիոնների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ-
(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ներմոլեկուլային ցիկլում 573

Քորոսյան Գ. Հ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Մելիքյան Տ. Ռ., Քահանայան Կ. Մ., Բաբայան
Ա. Ք. — Հետադոսություններ ամինների և ամոնիումային միացություն-
ների բնագավառում: CXXXIII. Բենզոլայան թթուների ալիլ-2,4-պենտա-
դիենիլ(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ներմոլեկուլային ցիկլում 578

Աբլյան Ժ. Հ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Իճեհյան Մ. Հ. — Տրեֆենիլ(3-ֆենիլ-1,3-պրո-
պադիենիլ)ֆոսֆոնիում բրոմիդին նուկլեոֆիլների միացման սեպիցիաները
Հախնագարյան Ա. Հ., Մանուկյան Մ. Ա., Դանդյան Մ. Տ. — Որոշ չհագեցած դի-
ամինների և դիպոլիլամինոպոլիլ էսթերների սինթեզ 588

Դուրգարյան Ա. Հ., Ստայան Գ. Ս. — 1-Ֆենիլ-3-քլոր-2-բուտենի օքսիդացումը
չլոմենի պերօքսիդի և քայաթաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցության ար-
գասիքով 592

Քորոսյան Ա. Մ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Իճեհյան Մ. Հ. — α-Ալիլօքսիդիենիլ իսոմեր
պարունակող արիֆենիլ- և արբրուտիլֆոսֆոնիումային ազերի կիմնային
նկարագրումը 596

Կալրիկյան Մ. Հ., Հարոյան Հ. Ա., Ստեփանյան Ն. Օ., Բունարյան Ժ. Մ. — Արիլ-
սուլֆոնաթթվի թանցյալներ: VIII. Տեղակալված մի քանի 4-ալիլօքսի-
լենիլսուլֆոնամիդների և սուլֆոնիլմիդանյուլներ 600

Մեսրոպյան Է. Գ., Կարապետյան Զ. Ք., Դանդյան Մ. Տ. — Հետադոսություններ
ոչ սիմետրիկ α-օքսիդների բնագավառում: IX. Տեղակալված գլիցերիլմա-
լոնաթթվի դիմեթիլսուլֆերների սեպիցիանի թժմարջրածնի և մոնոէթանոլ-
ամինի նկա 604

Պողոսյան Ա. Լ., Քերզյան Ա. Գ., Թաղևոսյան Գ. Տ. — Ինդոլի ածանցյալներ, LXI, 5, 7, 9, 13b-Տեթրահիդրո-13H-բենզ(ց)ինդոլա(3,3-a)ինդոլիդներ

Նամակներ խմբագրությանը

Մալխասյան Ա. Ց., Չանբուլյան Փ. Լ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Նաարիումով կա-
սայիզիդի ֆենիլհիդրազինի ալկիլումիդ ստերոլում

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Абдуллаев С. С., Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Чуркина Н. П. — МО расчет некоторых конденсированных пятичленных азотсодержащих гетероциклов 535

Бейлерян Н. М. — Зависимость скорости радикал (R^{\cdot}) + молекула ($R_1\ddot{Y}R_2$) от потенциала ионизации молекулы 540

Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Овсепян М. А., Даниелян В. А. — Влияние ионогенных параметров среды на композиционную полидисперсность сополимеров метакриловой кислоты с диметилвинилэтилниккарбинолом 550

Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Геворкян Л. С. — Влияние вязкости среды на радикальную полимеризацию винилацетата 555

Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Мармарян Г. А., Геворкян С. К. — Омыленные поливинилацетата без выделения при полимеризации винилацетата в присутствии воды 559

Неорганическая и аналитическая химия

Тараян В. М., Мирзоян Ф. В., Саркисян Ж. В. — Химизм экстракции хлор-таллат-иона акридиновым оранжевым 562

Органическая химия

Бабаян А. Т., Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Азизян Т. А. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХХIV. Образование кротонового альдегида при щелочном расщеплении хлористого диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммония 569

Мкртчян Р. С., Торосян Г. О., Меликян Т. Р., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХХII. Внутримолекулярная термическая циклизация аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амидов бензолсульфокислот 573

Торосян Г. О., Мкртчян Р. С., Меликян Т. Р., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХХIII. Внутримолекулярная циклизация аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амидов бензойных кислот 578

Аклян Ж. А., Хачатрян Р. А., Киолян Ф. С., Инджикян М. Г. — Нуклеофильное присоединение к соли трифенил(3-фенил-1,2-пропаденил)-фосфония 582

Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — Синтез некоторых ненасыщенных диаминов и диалкиламиноалкиловых эфиров 588

Дургарян А. А., Есаян Г. Е. — Скинление β -1-фенил-3-хлорбутена-2 смесью перекиси водорода и уксусного ангидрида 592

| | |
|--|-----|
| <i>Торгомян А. М., Хачатрян Р. А., Овакьян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Щелочное расщепление трифенил- и трибутилфосфониевых солей, содержащих α -алкоксивинильную группу | 596 |
| <i>Калдрикян М. А., Ароян А. А., Степанян Н. О., Бунатян Ж. М.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. VIII. Некоторые замещенные 4-алкоксибензолсульфониламиды и сульфонилмочевины | 600 |
| <i>Месропян Э. Г., Карапетян Э. Т., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области несимметричных органических α -оксидов. IX. Реакция замещенных глицидилмалоновых эфиров с сероводородом и моноэтанолламином | 604 |

Краткие сообщения

| | |
|--|-----|
| <i>Погосян С. А., Терзян А. Г., Татевосян Г. Т.</i> — Производные пидола. LXI. 5,7,8,13в-Тетрагидро-13Н-бенз(г)пидоло(2,3-а)пидотизины | 607 |
|--|-----|

Письма в редакцию

| | |
|--|-----|
| <i>Малхисян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Мартиросян Г. Т.</i> — Катализируемое натрием алкилирование фенилгидразина стиролом | 611 |
|--|-----|

CONTENTS

General and Physical Chemistry

| | |
|---|-----|
| <i>Abdulav S. S., Bochar D. A., Hambarlan N. P., Chourkina N. P.</i> — MO Calculation on Some Kata-Condensed Five-Membered Heterocycles | 535 |
| <i>Beylerian N. M.</i> — On the Dependence Between the Ionization Potential and Reaction Rate of a Molecule R_1YR_2 with a Radical R^\bullet | 540 |
| <i>Eghoyan R. V., Beylerian N. M., Houseptan M. A., Dantellan V. A.</i> — The Influence of Ionogenic Parameters of the Medium on the Composition Polydispersity of Methacrylic Acid and Dimethylvinylethynylcarbinol Copolymers | 550 |
| <i>Eghoyan R. V., Beylerian N. M., Guevorkian L. S.</i> — The Influence of Medium Viscosity on the Radical Polymerization of Vinylacetate | 555 |
| <i>Eghoyan R. V., Beylerian N. M., Marmarian G. A., Guevorkian S. K.</i> — A Continuous Method of Hydrolysis of Polyvinylacetate Obtained in an Aqueous Methanol Medium | 559 |

Inorganic and Analytical Chemistry

| | |
|--|-----|
| <i>Tarayan V. M., Mirzoyan F. V., Sarkislan Zh. V.</i> — On the Chemistry of Extraction of Chlorothallate Ion by Acridine Orange | 562 |
|--|-----|

Organic Chemistry

| | |
|---|-----|
| <i>Babayan A. T., Sahakian T. A., Gyulnazartun A. Ch., Azizian T. A.</i> — Investigations in the Field of Anilines and Ammonium Compounds. CXXXIV. Crotonaldehyde Formation by an Alkaline Cleavage of Dimethylphenyl-(3-chloro-2-butenyl)ammonium Chloride | 569 |
| <i>Mkrtchian R. S., Torossian G. H., Melikian T. R., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXXII. Intramolecular Cyclization of Allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)sulphonic Acid Amides | 573 |
| <i>Torossian G. H., Mkrtchian R. S., Melikian T. R., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXXIII. Intramolecular Cyclization of Allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)benzoic Acid Amides | 578 |

| | |
|---|----|
| <i>Aklian Zh. H., Khachatryan R. H., Kinoyan F. S., Injikyan M. H.</i> — Nucleophilic Addition to Triphenyl(3-phenyl-1,2-propadienyl)phosphonium Bromide | 58 |
| <i>Hakhnazarian A. H., Manukian M. A., Danghian M. T.</i> — Synthesis of Some Unsaturated Diamines and Dialkylaminoalkyl Esters | 58 |
| <i>Durgarian A. H., Yessayan G. E.</i> — Oxidation of 1-Phenyl-3-chlorobuten-2 with Hydrogen Peroxide and Acetic Anhydride | 59 |
| <i>Torgomian A. M., Khachatryan R. H., Hovakimian M. Zh., Injikyan M. H.</i> — The Alkaline Cleavage of Triphenyl and Tributylphosphonium Salts Containing an Alkoxyvinyl Group | 59 |
| <i>Kaldrikian M. H., Haroyan H. A., Stepanian N. O., Bunatian Zh. M.</i> — Arylsulphonic Acid Derivatives. VIII. Some Substituted 4-Alkoxybenzenesulphonamides and Sulphonylureas | 60 |
| <i>Mesropian E. G., Karapetian Z. T., Danghian M. T.</i> — Reaction of Diethyl Glycidylmalonates with Hydrogen Sulphide and Monoethanolamine | 60 |

Short Communications

| | |
|---|----|
| <i>Poghosian S. H., Terzian A. G., Tatevosian G. T.</i> — Indole Derivatives. LXI. 5,7,8,13b-Tetrahydro-13H-benz(g)indolo(2,3-a)indolizines | 60 |
|---|----|

Letters to the Editor

| | |
|--|----|
| <i>Malkhassian A. Ts., Janjullian J. L., Martirosian G. T.</i> — The Alkylation of Phenyl Hydrazine with Styrene Catalyzed by Sodium | 61 |
|--|----|

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 05154

Изд. № 4661

Заказ 758

Тираж 660

Сдано в набор 30/VI 1977 г. Подписано к печати 18/VIII 1977 г.
 Формат бумаги 70×108^{1/16}. Печ. л. 5,25. Бум. л. 2,63. Усл. п. л. 7,35.
 Уч. изд. л. 5,23.

Издательство Академии наук Армянской ССР. Ереван, ул. Барекамутиян, 24г.
 Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутиян, 24.