ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

Издается с 1947 г.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԿՏԻՎ

Ա. Թ. Բաբայան *(գլխ. խմբագիր)*, Շ. Հ. Բադանյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*,
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*,
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. 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. Вартанян, 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)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան–19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56–08–31
Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

© Издательство АН Армянской ССР

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

ВЕЛИКИЙ ОКТЯБРЬ—ХИМИКАМ АРМЕНИИ

Химическая общественность Армении встречает 60-летний юбилей Великой Октябрьской Революции значительными достижениями. Химическая наука и промышленность Армении находятся на высоком уровне, занимая почетное место в нашей стране. Это традиционно для армянского народа, ведь и в древней Армении практическая химия была высоко развита.

Как археологические, так и историко-литературные данные свидетельствуют в пользу предположения, что Кавказ—одна из древнейших стран металлургии. По Абиху в Памбакском ущелье в Армении проживало первое племя металлургов—халибы, по имени которого греки железо называли халиб, а на востоке имя племени сохранилось как название литейной формы «халиб». Еще недавно одна из штолен рудников Шагали-Эйлар Памбакского ущелья называлась халиб. Наследие, оставленное историческими предками, армяне развили дальше. Металлообрабатывающими центрами золота, меди, железа в Древней Армении были города Ани, Двин, Арци, Ван и др. О высоком уровне кожевенного дела и дубильного искусства говорят бережно, как зеницу ока, оберегаемые армянским народом и ныне хранящиеся в прекрасном книгохранилище «Матенадаран» древние пергаментные рукописи в кожаных переплетах, рассказывающие о высоком уровне науки в древней Армении, в том числе и практической химии. Имеются обширные материалы по металлургии, металлообработке, солеварению, стекловарению, производству красок, душистых веществ, дубильному делу, виноделию, пивоварению и др. Эти рукописи повествуют и о том, как на протяжении всей своей многовековой истории армянскому народу приходилось в жестоких боях с римлянами, персами, арабами, сельджуками, турками отстаивать свою свободу и независимость, как Армения надолго потеряла свою государственность и ее территория была разделена между двумя соседними странами—Персией и Турцией. Армянский народ пережил глубоко трагичные времена, грозившие ему полным физическим истреблением, и не мудрено, что некогда цветущие производства были разорены, пришли в упадок.

С присоединением восточной части Армении к России (150-летие которого будем отмечать в 1978 г.) здесь создались сравнительно нормальные условия для физического существования армянского народа. Стали восстанавливаться давно заброшенные производства меди и некоторые промысла.

В дореволюционной Армении наука и промышленность, в частности химическая, занимали ничтожное место в народном хозяйстве. Дейст-

вовали небольшой медеплавильный завод в Алаверди, коньячный завод и механическая мастерская в Эривани. Конечно, было много видных деятелей и крупных специалистов армян как в области любой науки, так и химии. Но химикам нечего было делать в дореволюционной Армении и они были рассеяны по крупным городам царской России и всего мира. Лишь немногим из армян, проживающих на территории нынешней Советской Армении, удавалось получить высшее образование в крупных центрах России или за границей.

Для развития науки необходима возможность гармоничного и свободного проявления всех видов духовных сил народа, и уровень науки в стране является наглядным, убедительным показателем духовной жизни народа, степени его культуры и благосостояния.

Иное дело музыка и поэзия. Они могут так или иначе развиваться и в тяжелых условиях, даже у народа, лишенного свободы, находящегося под чужеземным гнетом. Тому ярким примером может служить армянская народная музыка, ставшая благодаря гению великого Комитаса достоянием всего цивилизованного мира.

После установления Советской власти в Армении начались не только работы по восстановлению заброшенных производств, но и был заложен надежный, прочный фундамент для бурного роста и развития всего народного хозяйства и культурной жизни.

С первых дней Советская Армения, как живительный оазис, как заветный огонек, манящий взор заблудившегося странника, привлекла к себе внимание своих лучших сынов и дочерей. И многие высококвалифицированные крупные специалисты, работающие в различных городах Советского Союза, а также за рубежом, поспешили в Армению; и Армянский государственный университет, учрежденный в первые же дни установления Советской власти, очень быстро стал пополняться высококвалифицированными профессорско-преподавательскими кадрами по линии гуманитарных, точных и технических наук. Одними из первых специалистов-химиков были Акоп Иоанесян (биохимия), Степан Гамбарян (органическая химия), Левон Ротинян (физическая химия), Папа Калантарян (агрохимия), Александр Акопян (термодинамика), Оганес Акунян (аналитическая химия), Газар Тер-Газарян (неорганическая химия) и другие. Таким образом, создалась небольшая, но очень деятельная горсточка химической интеллигенции, которая в стенах Армянского государственного университета и в других, один за другим открывающихся учебных и исследовательских учреждениях, начала воспитывать томящихся многовековой жаждой познания простых трудящихся Армении. И вполне естественно, что когда армянский народ получил все необходимые условия и возможности для всестороннего и гармонического развития своих духовных сил, то по традиции наряду с другими направлениями бурного развития достигла и химия.

В день шестой годовщины установления Советской власти в Армении состоялось торжественное открытие одного из первых предприятий химической промышленности—Маслобойно-мыловаренного комбината, за ним последовал Ереванский карбидный завод, являвшийся в те годы вторым предприятием производства карбида в СССР. В 1933 г. был пущен мощный Кироваканский карбидный завод, ныне Кироваканский хим. комбинат имени А. Мясникяна, сыгравший в свое время большую роль в деле развития металлургии и металлообработки в Союзе. Комбинат является основным производителем цианамида кальция (ценного дефолианта при механическом сборе хлопка), меламина, синтетического корунда. На базе синтетического аммиака из природного газа комбинат выпускает азотные удобрения—азотнокислый аммоний, мочевину. В конце 1936 г. заработала первая печь нового Ереванского карбидного завода. Далее на базе ацетилена, получаемого из карбида кальция, развилась в республике мощная химическая промышленность—производство синтетических каучуков и латексов из хлоропрена на Ереванском хим. комбинате имени С. М. Кирова, ныне Научно-производственное объединение «Наирит», являющееся единственным производителем хлоропрена в Союзе, и производство винилацетата и продуктов его превращений на заводе «Поливинилацетат», единственном в Союзе по производству ряда полимерных ацеталей.

Многообещающие перспективы развития химической промышленности республики, естественно, выдвинули на первый план вопрос подготовки научных и инженерных кадров химиков, поэтому в 1929 г. на техническом факультете Государственного университета открылось химическое отделение. В следующем году на базе технического факультета был организован Политехнический институт имени К. Маркса, имеющий в своем составе химический факультет. В том же 1930 г. был открыт химический факультет и в Гос. университете. Таким образом, к 10-летию установления Советской власти в Армении создается два основных очага подготовки химических кадров. К 15-летию был основан еще один крупный очаг—АрмФАН (Армянский Филиал Академии Наук СССР), имеющий в своем составе и химический институт. В 1943 г., в тяжелый период Великой Отечественной войны, была учреждена Армянская Академия Наук. В 1957 г. на базе секторов неорганической и органической химии Химического института АН Арм.ССР были организованы институты Общей неорганической и Органической химии. В 1955 г. в АН Арм.ССР на базе Научно-исследовательской фармацевтической лаборатории был организован Институт тонкой органической химии. В 1959 г. в Ереване был открыт филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических каучуков, на базе которого в 1964 г. был организован Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных материалов (ВНИИПолимер). На базе Кироваканского НИИХИМПРОЕКТ был организован Государственный научно-исследовательский и проектный

институт полимерных клеев. Перечисленные организации и являются основными очагами развития химии и подготовки научных кадров.

В деле подготовки высококвалифицированных химических кадров большой вклад внесли видные ученые химических институтов АН СССР, научно-исследовательских учреждений и вузов Москвы и Ленинграда и других научных центров нашей страны.

Одной из важнейших задач, выдвигаемых современной техникой и народным хозяйством перед химической наукой, является создание веществ и материалов, обладающих ценными свойствами, диктующимися областью их применения. Основными предпосылками успешного разрешения этой задачи являются глубокое знание основ химии и наличие рациональных методов и путей синтеза веществ нужного химического состава и строения. Следовательно, все еще остаются в силе слова Фиттига, высказанные в конце прошлого века: «Не для того, чтобы творить новые тела, а для познания вечных законов природы мы должны и принуждены увеличивать число имеющихся природных тел».

Познанию природы химических взаимодействий между молекулами, а также между атомами, входящими в состав молекул, и изысканию новых, доступных путей синтеза химических соединений посвящены исследования научных коллективов химических институтов АН Арм.ССР, отраслевых научно-исследовательских химических институтов, кафедр и проблемных лабораторий химического профиля Ереванского государственного университета, Политехнического института и других вузов.

В Институте общей и неорганической химии АН Арм.ССР разработан оригинальный способ комплексной переработки нефелиновых пород на глинозем и другие продукты: метасиликат натрия, кальция, поташ, ереванит, силикагель высокой чистоты и цемент. На базе ереванитов предложен состав шихт для специальных стекол, а на базе кремнезема—оптических и кварцевых стекол. Опытный завод института в настоящее время производит метасиликат натрия, который поставляется более 40 организациям как отбеливающее, дезинфицирующее и моющее средство. Его успешно применяют и на Каджаранском горно-молибденовом комбинате в процессе флотации. Результаты исследований физико-химических основ обезвоживания фосфогипса, а также гидратации продуктов обжига приняты за основу строительства цехов по производству высокопрочного гипса и сушки-грануляции фосфогипса. Разработаны способы получения фильтрующих порошков, не уступающих по качеству порошкам зарубежных фирм. На опытных установках получены партии порошков, успешно внедряемых в промышленность.

Важнейшей проблемой ордена Трудового Красного Знамени Института тонкой органической химии имени А. Л. Мнджояна является синтез и изучение новых эффективных препаратов для лечения сердечно-сосудистых, нервно-психических, инфекционных болезней и злокачественных новообразований. Исследуются производные разнообраз-

ных гетероциклических систем, аминосоединений, пептидов, антибиотиков, алкалоидов с изучением их стереохимии и взаимодействий с биорецепторами.

Институт располагает хорошо оснащенным опытно-наработочным цехом с технологической лабораторией и лабораторией лекарственных форм и биоконтроля, что дает возможность не только разрабатывать методы синтеза новых эффективных лекарственных средств, но и обеспечивать ими всю страну.

Институтом создан и внедрен в медицинскую практику целый ряд эффективных препаратов, применяемых в лечении многих тяжелых заболеваний и хирургической практике. К их числу относятся ганглерон, дитилин, кватерон, арпенал, месфенал, фубромеган, этпенал, пуфемид, субехолин и другие. Ряд препаратов находится на различных стадиях клинических испытаний.

Ведутся исследования по разработке новых методов получения гетероциклических соединений, на основе которых осуществляется выпуск периодического издания «Синтезы гетероциклических соединений».

Институт ведет совместные исследования с научными учреждениями ГДР и ВНР по изысканию новых физиологически активных веществ. Работы института экспонировались на международных выставках в Аргентине, ГДР, Ливане и других странах.

Исследования Института органической химии АН Арм.ССР посвящены химии непредельных соединений.

В ходе исследований в ряду солей четырехзамещенного аммония найдены реакции дигидрохлорирования-расщепления, перегруппировки-расщепления, циклизации-расщепления, открывающие широкие возможности синтеза различных классов органических соединений. Установлено каталитическое действие аммонийевого катиона в реакциях С-, N-, O-, S-алкилирования галоидными алкилами в водно-щелочной среде. В ряду винилпропаргильных галогенидов обнаружены реакции нуклеофильного аномального замещения и восстановительной дегалодимеризации. Найдены реакции циклоприсоединения гидразинов к винилацетиленовым и диацетиленовым соединениям с образованием азоловых гетероциклов.

В области элементоорганических соединений выявлены интересные закономерности в реакциях непредельных фосфорорганических соединений. Обнаружены новые реакции восстановления α-хлорэфиров, метилендиаминов, ацеталей и ортоэфиров тетра-*н*-бутилдибораном.

Разработаны простые препаративные методы синтеза карбонильных соединений, производных изо-, ди- и тетрагидроизоиндолинов,-5,7α-эпоксиизоиндолинов, пиразолинов, пиразолов, этилениминов, пиронов, непредельных третичных фосфинов, диалкиламинокислот и других соединений. Найдены две реакции—циклоалкилирование *бис*-α-хлорэфиров непредельными соединениями и рециклизация 1,3-дие-

нов, открывающие новые пути синтеза производных ди- и тетрагидропиранов, пригодных для получения душистых веществ и ферментов.

Выяснен механизм полимеризации винилацеталей, винилацетиленовых соединений, замещенных дивинилкетонов, разветвленных поливиниловых мономеров. Разработан способ получения новых олигомеров и полимеров винилацеталей, которые предложены в качестве новых типов пластиков, клеев, наполнителей и пленкообразователей. Проводятся исследования по изысканию новых путей рационального использования производимых в республике химических продуктов и полупродуктов, комплексной утилизации побочных продуктов химического производства.

В Институте химической физики АН Арм.ССР разрабатываются две проблемы: химическая кинетика—исследование окисления сложных реакций в газовой и жидкой фазах, и горение в конденсированной фазе.

С помощью разработанного в институте кинетического метода замораживания свободных радикалов в сочетании с ЭПР в реакциях термического окисления углеводорода обнаружены неожиданно высокие концентрации свободных алкилперекисных радикалов, что ставит под сомнение принятые в литературе механизмы окисления углеводородов.

Открыто новое явление низкотемпературного гетерогенного каталитического распада органических перекисей и перекиси водорода с образованием свободных радикалов, частично переходящих с поверхности в объем. Показано, что добавки соединений, могущих входить в экзотермические реакции с образовавшимися на поверхности радикалами, позволяют в десятки раз увеличить выход радикалов в объем. Установлено, что стенки реакционного сосуда и характер их обработки влияют не только на гибель и зарождение цепей, но и на их разветвление.

Совокупность экспериментальных данных позволила заключить, что за разветвление цепей окисления предельных углеводородов ответственны перекисные соединения, образующиеся при дальнейшем окислении промежуточных продуктов.

Разработана технология получения гидридов металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Синтезированные гидриды титана и циркония проходят испытания на различных предприятиях страны.

Исследование процессов горения систем металл—кремний позволило разработать технологию получения дисилицида молибдена, которая внедряется на Кироваканском заводе высокотемпературных нагревателей.

В Ереванском государственном университете традиционным направлением для кафедры неорганической химии является исследование солевых систем методом физико-химического анализа. В настоящее время ведутся также исследования, имеющие целью извлечение ред-

ких, рассеянных и благородных элементов из промышленных отходов и горных пород Армении.

В проблемной лаборатории кафедры физической химии проводятся исследования кинетики реакций амин—перекись. Найден количественный критерий, позволяющий предвидеть механизм восстановления перекиси. Выявлен механизм действия среды на кинетику окисления аминов. Предложен количественный критерий для подбора систем амин—перекись, обладающих большой эффективностью инициирования радикальной полимеризации виниловых и диеновых мономеров в гомогенных средах и водных эмульсиях. Показано, что аминоспирты участвуют во всех актах формирования макромолекул, что дало возможность заменить меркаптан аминоспиртом при эмульсионной полимеризации и получить морозостойкие водные суспензии винилацетата.

На кафедре органической химии проводятся исследования по синтезу и превращениям многофункционально замещенных насыщенных и ненасыщенных лактонов, непредельных дикарбоновых кислот, окси- и тиохинолинов, пирролидинов и тетрагидрофуранов.

Систематически изучаются процессы окисления моно-, ди-, три- и пергалоидолефинов надкислотами и кислородом, сопровождающиеся перегруппировкой в α-галоиджарбонильные соединения. Найдена дегидратационная изомеризация тригалоидметиларилкарбинолов в α,β,β,-тригалостиролы.

На кафедре аналитической химии разработаны потенциометрические методы определения элементов, для которых титрометрические методы разработаны в недостаточной мере. Разработаны и объединены общей теорией оригинальные методы определения ионов железа, молибдена, золота, церия, марганца, хрома, ванадия и т. д. с помощью раствора меркуросоли. Проводятся исследования в области аналитической химии редких элементов: рения, селена, теллура, золота, тантала и др.

Разработаны экстракционно-фотометрические методы определения микроколичеств различных редких элементов с использованием в качестве эффективных реагентов основных красителей. Одновременно проводятся исследования, касающиеся теории экстракционных процессов.

Ведутся и работы, посвященные электрохимическим методам определения микроколичеств редких металлов, а также идентификации и аналитическому разделению различными хроматографическими методами золота, селена, теллура, рения, молибдена, ванадия, вольфрама и других редких и рассеянных элементов.

Следует отметить исследования в области термодинамики растворов—новое толкование второго начала термодинамики, ведущиеся в Ереванском политехническом институте. Исследования теоретических основ псевдоожижения твердых частиц газом и жидкостями, позволившие разработать новый, более прогрессивный метод пневматического транспорта сыпучих материалов в плотном слое, который широко применяется в промышленности. Метод адиабатической адсорбции хло-

ристого водорода, являющийся одним из промышленных способов получения соляной кислоты.

В области электрохимии проводятся исследования процесса электроосаждения ферромагнитных пленок на основе железо-никелевых сплавов, посвященные теоретическим и практическим вопросам совместного разряда различных ионов, позволившие получить электролитические сплавы с заданными магнитными параметрами. На основе этих работ в Ереванском НИИ математических машин создана технология получения электролитических ферромагнитных пленок для производства элементов быстродействующих запоминающих устройств ЭВМ. На кафедрах химического профиля Медицинского института ведутся исследования по каталитическому карбалкоксилированию непредельных углеводородов с помощью муравьиной кислоты и ее эфиров. Проводятся исследования по катализируемому щелочными металлами алкилированию С-Н и N-Н кислот ненасыщенными соединениями. Разработаны удобные методы алкилирования аминов, иминов, амидов кислот, сульфонов, алкилароматических соединений стиролом, бутадиеном и их производными. Выявлен ряд закономерностей, найдены интересные примеры внутримолекулярной циклизации и «3+2» анионного циклоприсоединения, позволяющие перейти к аналогам природных алкалоидов.

В Сельскохозяйственном институте ведутся целенаправленные синтезы новых химических средств защиты растений. Детально изучаются реакции хлорметоксиметилирования замещенных ацетоуксусных эфиров. Открыты реакции гетероциклизации функциональных производных нитрилов, перегруппировки β-хлорэтокси-*симм*-триазинов. Внедрены в сельское хозяйство или сданы на государственные испытания высокоэффективные пестициды: кротилин, фенагон, метазин и ХСТТ. Найдены перспективные активаторы роста, которые широко изучаются в различных зонах страны.

В ордена Трудового Красного Знамени Государственном педагогическом институте имени Х. Абовяна проводятся исследования в области реакций присоединения различных реагентов к моно-, дигалоген- и галогеналкилзамещенным диеновым соединениям с использованием расчетов электронной структуры молекул методом МОХ. Выявлены основные факторы, определяющие направление присоединения. Предложен метод синтеза ароматических кетонов арилированием галогендиенов в присутствии серной кислоты. Установлена диенофильная активность галогендиенов.

ВНИИПолимер является головной организацией по хлоропреновым каучукам и латексам. В соответствии с этим в институте ведутся исследования в области разработки новых и улучшения существующих способов получения мономера—хлоропрена, создания новых типов хлоропреновых каучуков и латексов и выдачи исходных данных для проектирования новых опытно-промышленных и промышленных производств. Внедрен ряд разработок института по получению новых ти-

нов хлоропреновых каучуков с улучшенными физико-механическими показателями. Созданы новые типы латексов, применяемых в кожевенной промышленности. Проводится большая работа по улучшению технологии производства—созданию автоматической системы управления производством, улучшению условий труда, повышению безопасности производства, очистке сточных вод и газовых выбросов производства хлоропрена и хлоропренового каучука. Институт в настоящее время включен в состав научно-производственного объединения «Наирит».

Армянскими специалистами, работающими в области химии и технологии стекла, разработан ряд физико-химических вопросов, связанных со свойствами расплавленного стекла, имеющих важное значение для организации электроварки различных видов стекла. Разработаны технологические основы электроварки боросиликатных стекол в печах глубинного типа—под шихтой, внедрение которых в промышленность обеспечило резкое увеличение выхода годной продукции и экономию ценного сырья—борного ангидрида. Особой заслугой следует считать разработку и внедрение в промышленность гарнисажных электростекловаренных печей прямого и косвенного нагрева. В первых осуществлена варка тугоплавких, так называемых промежуточных стекол, во вторых—легкоплавких, типа стеклоцементов. Исследования физико-химических свойств различных стеклообразных систем привели к установлению ряда интересных закономерностей.

Оригинальные статьи теоретического и экспериментального характера по общей, физической, неорганической, аналитической и органической химии и химической технологии, отражающие исследования, проводимые во всех научно-исследовательских институтах и лабораториях республики, публикуются в «Армянском химическом журнале»—издании АН Армянской ССР.

Исключительно богаты недра Армении и справедливо ее называют геологическим музеем. Имеются богатейшие залежи самых разнообразных минеральных ресурсов, цветных, редких металлов, полиметаллических руд, железа, прекрасных огнеупоров, почти всех видов природных строительных и декоративных материалов, минеральных красок. Республика наша богата мраморами разных расцветок, редкими по красоте оникс, самоцветами.

Одной из серьезнейших забот специалистов нашей республики должно являться умелое, бережное, целесообразное использование богатств, щедро выделенных нам природой.

Великий Октябрь не только спас армянский народ от физического истребления, но и обеспечил ему национальное и социальное возрождение. В течение короткого срока отсталая аграрная Армения стала республикой с передовой наукой, высокоразвитой промышленностью и механизированным сельским хозяйством.

Каждый год приносит нам новые примеры взаимной, бескорыстной помощи народов Советского Союза и их духового общения и сближения—надежного залога прогресса и процветания нашей Великой Родины.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С АДДУКТОМ БЕНЗИЛАМИНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1977

Установлено, что зависимость константы скорости реакции перекиси бензоила с аддуктом бензиламина с бензойной кислотой от состава в смеси бензол-гексан изображается кривой, имеющей экстремум. В смесях пиридин-гексан и бензол-пиридин с увеличением доли пиридина константа скорости реакции уменьшается.

Закон Аррениуса выполняется только в случае смеси гексан-пиридин, причем с увеличением доли пиридина проявляется компенсационный эффект. Изокинетическая температура оказалась 250°К, что ниже температуры опыта.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 5.

Для изучения механизма действия растворителя на кинетику реакции последняя часто изучается в бинарных растворителях. Иногда жидкофазные реакции протекают одновременно по нескольким путям, что осложняет выявление механизма действия среды. Поэтому целесообразно в качестве объекта исследования выбрать реакцию, протекающую преимущественно по одному определенному механизму.

Согласно работе [1], под воздействием аддукта бензиламина с бензойной кислотой состава 1:2 в бензоле перекись бензола распадается преимущественно по нерадикальному механизму. По этой причине нами изучалась именно эта реакция в смесях бензол-гексан, бензол-пиридин, а также гексан-пиридин. Эти сорастворители отличаются друг от друга своими протонакцепторными свойствами, а также способностью к образованию π-Н-комплексов с аминами [2].

Указанные различия могут отражаться на строении аддукта бензиламин-кислота, на электронной плотности связи О—О в перекиси бензоила (ПБ) и таким путем влиять на реакционную способность активированного комплекса.

Исследования ультра- и гиперакустических свойств бинарных систем бензол—гексан [3] и бензол—пиридин [4] указывает на отсутствие заметных взаимодействий между молекулами вышеупомянутых жидкостей.

Кроме того, зависимость диэлектрической проницаемости [4] этих смесей от их состава изображается плавно изменяющейся кривой.

Однако, согласно нашим данным, приведенным в табл. 1, зависимость константы скорости реакции ПБ—аддукт бензиламина с бензойной кислотой в смеси бензол-гексан изображается кривой, имеющей экстремум. В смесях пиридина с бензолом и гексаном с увеличением доли пиридина константа скорости (k) реакции уменьшается, хотя нет корреляции между k и ε.

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров реакции аддукт + ПБ от состава растворителя в смесях гексан-бензол

$N_{бенз}$	$k_{293°K}$, л/моль·мин	$k_{308°K}$, л/моль·мин	$k_{313°K}$, л/моль·мин	$\frac{C_{бенз}}{C_{гекс}}$	$\frac{k_{293°K}}{C^3_{гекс}}$	$\frac{k_{308°K}}{C^3_{гекс}}$	$\frac{k_{313°K}}{C^3_{гекс}}$
0,50	—	5,7	9,00	0,048	0,026	0,053	0,09
0,60	1,70	5,9	11,40	0,089	0,026	0,090	0,17
0,65	1,50	6,6	6,90	0,140	0,035	0,170	0,16
0,70	1,40	8,0	6,40	0,200	0,048	0,240	0,18
0,75	0,85	7,0	5,80	0,380	0,042	0,360	0,28
0,80	1,30	6,5	5,40	0,780	0,120	0,630	0,50
0,85	1,85	6,6	6,00	1,150	2,900	1,080	1,30
0,90	1,77	6,7	6,75	5,500	9,000	3,850	4,00

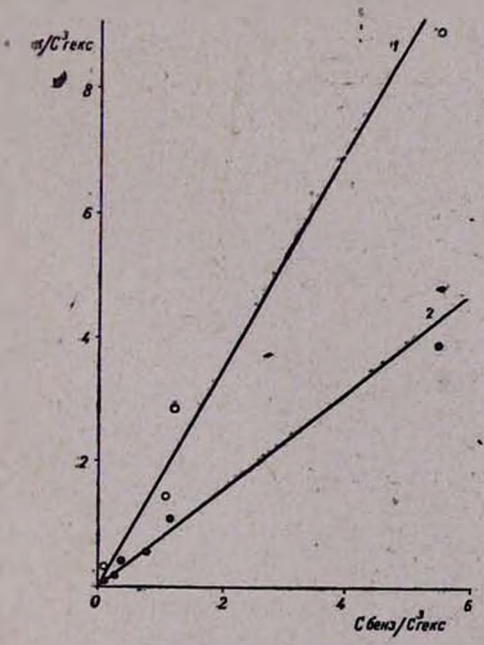


Рис. 1. Зависимость отношения $k/C^3_{гексан}$ от отношения $C_{бензол}/C^3_{гексан}$ для реакции Адд + ПБ в бинарных смесях бензол-гексан (1 — t=20, 2 — t=35 и 40°C).

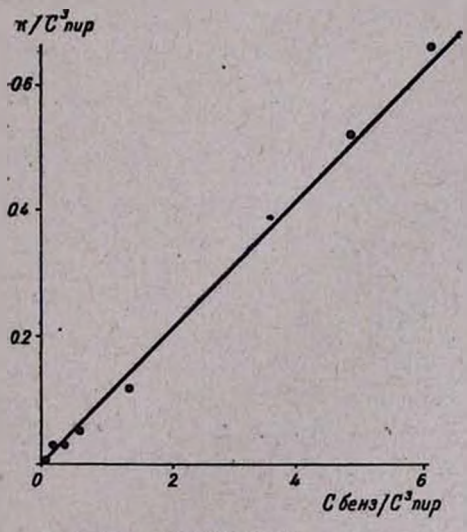


Рис. 2. Зависимость отношения $k/C^3_{пиридин}$ от отношения $C_{бензол}/C^3_{пиридин}$ для реакции Адд + ПБ в бинарных смесях бензол-пиридин.

Интересно отметить, что зависимость k/C^n пиридин (где $n > 1$ и целое число) от $C_{бензол}/C_{пиридин}$ или $C_{гексан}/C_{пиридин}$ представляется прямой линией (рис. 1 и 2). Это обстоятельство говорит о том, что пиридин (вообще растворитель) входит в состав активированного комплекса.

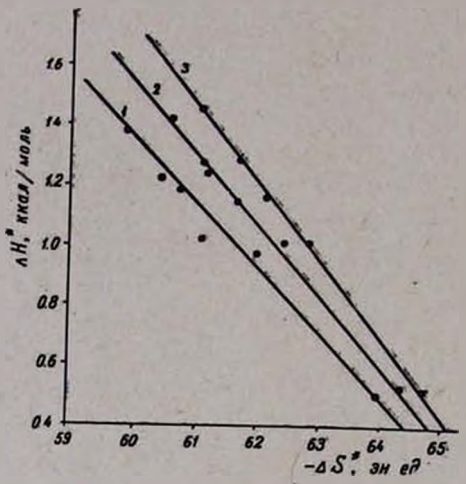


Рис. 3. Зависимость изменений энтальпии активации от энтропии активации для реакции Адд + ПБ в бинарных смесях гексан-пиридин: 1 — при $t=35$, 2 — $t=25$, 3 — $t=18°$.

Таблица 2

Кинетические и термодинамические параметры для реакции аддукт + ПБ в бинарных смесях гексан пиридин

$N_{пир}$	T, °К											
	291				298				308			
	k, л/мин·моль	lg k	$-\Delta S^{\neq}$, эн. ед.	$\Delta H^{\neq}$, ккал/моль	k, л/мин·моль	lg k	$-\Delta S^{\neq}$, эн. ед.	$\Delta H^{\neq}$, ккал/моль	k, л/мин·моль	lg k	$-\Delta S$, эн. ед.	$\Delta H^{\neq}$, ккал/моль
0,48	1,40	0,15	64,6	1,45	2,00	0,31	64,4	1,45	3,20	0,52	64,0	1,35
0,58	1,35	0,13	63,0	1,28	1,95	0,29	62,5	1,28	3,10	0,49	62,0	1,22
0,67	1,30	0,12	62,3	1,28	1,82	0,26	61,8	1,30	2,90	0,44	61,1	1,15
0,76	1,30	0,11	61,8	1,15	1,70	0,23	61,3	1,15	2,70	0,40	60,8	1,10
0,84	1,20	0,09	61,5	0,96	1,50	0,18	61,0	1,00	2,25	0,34	60,5	0,92
0,92	1,10	0,05	61,1	0,55	1,30	0,11	60,6	0,55	1,80	0,26	60,0	0,50
1,00		0,01				0,06				0,20		

Закон Аррениуса выполняется только в случае смеси гексан-пиридин. Установлено, что с увеличением доли пиридина в смеси увеличиваются как энергия активации суммарного процесса, так и предэкспоненциальный множитель (компенсационный эффект) (рис. 3., табл. 2),

Изокинетическая температура оказалась равной 250° К, что ниже температуры опыта [5]. Что касается кинетики изученной нами реакции в смесях гексан-бензол и бензол-пиридин, то наблюдаемые экстремумы на кривых $k=f(N)$ совпадают с положениями экстремумов на кривых $\Delta H_{\text{смешения}}=f(N)$.

Таким образом, одни и те же причины вызывают как отклонение этих смесей от идеальности, так и отклонение от аддитивности действия отдельных сорастворителей на константу скорости реакции ПБ с аддуктом бензиламина с бензойной кислотой.

ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ–ԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԱԴԴՈՒԿՏ ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Պարզված է, որ բենզիլամին–բենզոական թթու 1:2 ադուկտի և բենզոիլպերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիայի արագության հաստատունը, կախված բենզոլ–հեքսան խառնուրդում հեքսանի մոլյար բաժնից, արտահայտվում է ծայրահեղ կետ ունեցող կորով։ Բենզոլ–պիրիդին և հեքսան–պիրիդին խառնուրդներում պիրիդինի մոլյար բաժնի մեծացման հետ ռեակցիայի արագությունը նվազում է։ Արենիուսի օրենքը պահպանվում է միայն հեքսան–պիրիդին խառնուրդի համար և պիրիդինի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ նկատվում է փոխհատուցման էֆեկտ։ Իզոկինետիկ ջերմաստիճանը ցածր է փորձի ջերմաստիճանից և հավասար է 250։

THE KINETICS OF THE REACTION OF BENZOYL PEROXIDE WITH BENZOIC ACID—BENZYLAMINE ADDUCT IN BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The dependence of the rate constant of the reaction between benzoyl peroxide and benzylamine-benzoic acid adduct on the composition of benzene-hexane mixtures has been studied.

In benzene-pyridine and hexane-pyridine mixtures the reaction rate decreases with the increase in the molar portion of pyridine. The Arrhenius law is observed only in the case of hexane-pyridine mixtures.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян*, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 1968.
2. *Michinori Oki, Kiyoshi Mutai*, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 809 (1966).
3. *Л. Беке, М. И. Шахпароков*, Вестник МГУ, 1966, 3.
4. *S. Kashino, Y. Mugino, Sh. Hasegawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2004 (1967).
5. *В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский*, Теплоты смешения жидкостей, Изд. «Химия», Л., 1970,

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 538.082.74

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ *бис*-N-БУТИЛСАЛИЦИЛАЛЬДИМИНАТА НИКЕЛЯ (II) С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ МЕТОДОМ ЯМР

Ш. А. МАРКАРЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН, А. К. АКОПЯН, А. В. МУШЕГЯН и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1977

Методом ЯМР-H^1 изучено комплексообразование хелата *бис*-N-бутилсалицилальдимината никеля (II) с этинил- и диметилэтинилкарбинолами. Обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов. Определены константы сверхтонкого взаимодействия, спиновые плотности на атомах водорода лигандов и константы комплексообразования. Показано, что перенос неспаренного электрона на лиганд происходит по атому кислорода спирта. Сделан вывод о том, что делокализация спиновой плотности осуществляется по π-связям лиганда.

Рис. 2, библ. ссылок 16.

Электронное строение *бис*-N-алкилсалицилальдиминатов Ni(II) изучено достаточно подробно [1—5]. Холмом с сотр. установлено, что в растворах *бис*-N-салицилальдиминатов Ni (II) присутствуют как планарная (диамагнитная), так и тетраэдрическая (парамагнитная) формы хелатов, находящиеся в равновесии. При комнатной температуре и выше преобладает парамагнитная (тетраэдрическая) конформация [2]. Указанными авторами методом ЯМР определено распределение спиновой плотности на лиганде. Показано, что передача спиновой плотности с иона Ni в π-систему лиганда осуществляется за счет dπ-pπ связи в парамагнитной форме хелата [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию образования парамагнитного комплекса между *бис*-N-бутилсалицилальдиминатом Ni (II) (Ni-БСАИ) и этинил- и диметилэтинилкарбинолами (ЭК и ДМЭК). Исследована концентрационная зависимость протонных химических сдвигов ЭК и ДМЭК в растворах с их избытком. По парамагнитным сдвигам определены величины и знаки спиновых плотностей на атомах водородов лиганда, а также константа комплексообразования.

Протонные химические сдвиги измерены на спектрометре ЯМР высокого разрешения Hitachi—Perkin—Elmer R-20B с рабочей частотой 60 *мгц* при 34°. В качестве растворителя использован CCl_4. Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан. Для приготовления растворов использовали тщательно очищенные ЭК и ДМЭК. Ni-БСАИ был получен по методике [6—10].

В исследованных растворах ($C_{эк,\ дмэк} = 0{,}2 - 1$ *моль/л* и $C_{Ni\ БСАИ} = 0{,}04$ *моль/л*) обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов ЭК и ДМЭК. Для ЭК ПМР гидроксильного протона и протона при тройной связи сдвигаются в сторону сильного поля, а линия протонов CH_2-группы—в сторону слабого поля. Одновременно с этим происходит уширение соответствующих линий (рис. 1а и б). При этом величины сдвигов и уширение для линии от гидроксильного протона больше, чем для линий от протонов CH_2 и $\equiv CH$ групп. Сдвиг линий CH_2 групп по абсолютной величине больше сдвига линий $\equiv CH$ групп. Эти данные указывают на образование парамагнитного комплекса между Ni-БСАИ (парамагнитный центр) и ацетиленовым спиртом (лиганд) [11, 12]. В случае ДМЭК парамагнитному сдвигу и уширению подвергается практически только линия от гидроксильного протона.

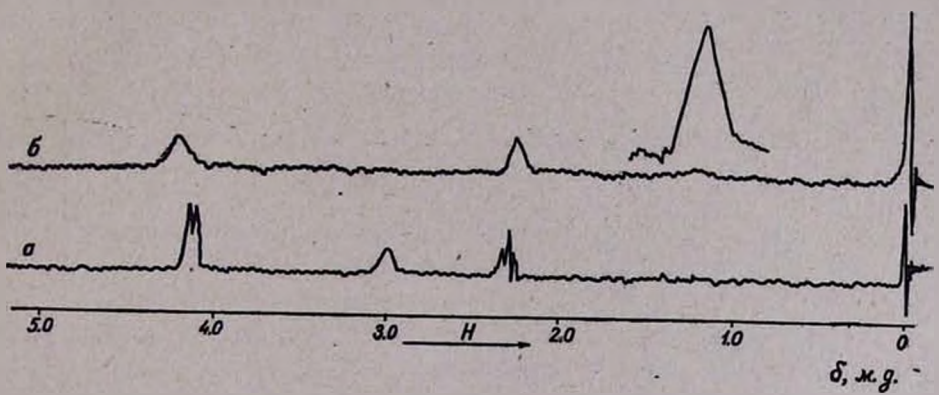


Рис. 1. Спектры ЯМР—H^1 раствора этинилкарбинола в присутствии хелата *бис*-N-бутилсалицилальдимината Ni (II) и без него: *а* — 0,8 *моль/л* $CH \equiv C-CH_2OH$ в CCl_4, *б* — то же с добавкой 0,04 *моль/л* хелата. В спектре *б* широкая линия в сильном поле — сигнал от гидроксильного протона этинилкарбинола.

Для расчета констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на атомах водорода в молекуле лиганда (ЭК и ДМЭК) и константы комплексообразования пользовались уравнением [13—15].

$$\frac{\mu_0}{\delta} = -\frac{1}{\alpha a}\left(\frac{1}{K} + S\right)$$

где μ_0 — концентрация парамагнитного вещества, δ — величина парамагнитного сдвига, м. д.; S — концентрация спирта (ЭК или ДМЭК), *моль/л*, K — константа комплексообразования, a — константа СТВ, *э*; при 304°К, $\alpha = 72{,}8$.

Следует отметить, что оценочное значение константы комплексообразования, вычисленное в предположении, что концентрация хелата Ni-БСАИ равна концентрации парамагнитных центров, несколько раз превышает значение константы равновесия между диамагнитной и па-

рамагнитной формами хелата Ni-БСАИ [2]. С другой стороны, т. к. концентрация спирта во много раз (почти на два порядка) превышает концентрацию хелата Ni-БСАИ, то скорость образования комплекса будет значительно больше скорости обратной реакции превращения парамагнитной формы хелата Ni-БСАИ в диамагнитную. Поэтому можно полагать, что концентрация парамагнитных частиц (μ_0) практически равна концентрации исходного хелата.

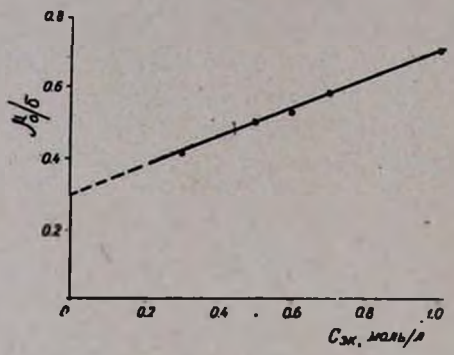


Рис. 2. Зависимость отношения μ_0/δ от концентрации этинилкарбинола в CCl_4 для метиленовых протонов.

Получены зависимости μ_0/δ от концентрации спирта в CCl_4. В случае ЭК для метиловых протонов эта зависимость линейна во всем концентрационном интервале ЭК, т. е. использованное уравнение применимо и при нашем допущении. Из графического анализа (рис. 2) определены константы СТВ на метиленовых протонах $a^H_{CH} = +0{,}03$ *э* и константа комплексообразования $K = 1{,}4$ *л·моль*$^{-1}$. Для гидроксильного протона и протона при тройной связи зависимость μ_0/δ от $C_{эк}$ имеет более сложный вид (изменение наклона кривой при изменении количества ЭК). Это можно объяснить изменением a^H_{OH} и a^H_{CH} в комплексе, связанным с образованием межмолекулярных ассоциатов [13], в данном случае как за счет водородных связей O—H...O, так и за счет образования π-комплексов HC≡C— .

⋮

HC≡C—

Из анализа прямолинейного участка ($C_{эк} > 0{,}5$ *моль/л*) получены следующие значения: $a^H_{OH} = 0{,}8$ *э* и $a^H_{CH} = -0{,}004$ *э*. Как было отмечено, для ДМЭК парамагнитному эффекту подвергается только линия от гидроксильного протона, для которого $a^H_{OH} = -0{,}03$ *э* и величина комплексообразования $K = 0{,}73$ *л·моль*$^{-1}$. Расчет спиновых плотностей на атомах координированного ацетиленового спирта проводили по формуле [16]

$$\rho_i = \frac{2 \cdot S \cdot a_i}{508}$$

где $S = 1$ для Ni-БСАИ.

Подставляя значения констант СТВ (a_i) для гидроксильного, метиленового и метилового протонов, соответственно получаем

$$\rho^{H}_{OH} = -3\cdot10^{-3}; \quad \rho^{H}_{CH_2} = 0{,}1\cdot10^{-3}; \quad \rho^{H}_{CH} = -0{,}16\cdot10^{-3}$$

Из знаков констант СТВ и спиновых плотностей следует, что с орбиталей хелата Ni-БСАИ на протоны CH_2 группы попадает положительная спиновая плотность, а на гидроксильный протон и протон при тройной связи—отрицательная. Эти данные указывают на то, что связь хелата Ni-БСАИ с ЭК и перенос спиновой плотности осуществляются по атому кислорода ЭК. Появление отрицательных спиновых плотностей на водородах ОН и СН групп происходит по механизму π-σ обменной поляризации [11].

Положительные величины $a^{H}_{CH_2}$ и $\rho^{H}_{CH_2}$ и сдвиг линии CH_2 группы в сторону слабого поля обусловлены переносом положительной спиновой плотности из p-орбиты кислорода ЭК по механизму сверхсопряжения. На гидроксильном протоне ДМЭК отрицательная спиновая плотность, как и в случае ЭК, появляется по механизму π-σ взаимодействия. Малое значение ρ^{H}_{OH} для ДМЭК в сравнении с ЭК, по-видимому, можно объяснить наличием двух метильных групп в молекуле ДМЭК, приводящих к стерическому затруднению переноса спиновой плотности из орбиталей хелата на p-орбиту кислорода ДМЭК.

Отсутствие парамагнитных сдвигов линий $\equiv CH$ и $-(CH_3)_2$ групп также объясняется присутствием двух метильных групп, которые пространственно затрудняют дальнейшее распределение спиновой плотности по π-системе ДМЭК.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод о том, что делокализация спиновой плотности в молекуле лиганда, которая имеет место, в особенности, для ЭК, осуществляется по π-связям ЭК. Можно полагать, что комплексообразование протекает за счет перекрывания dz^2 орбитали никеля хелата Ni-БСАИ с $2p_z$ орбиталями атомов кислорода ($d\pi$—$p\pi$ взаимодействие) двух молекул спирта, координированных в аксиальном положении (образование октаэдрического комплекса).

Однако нельзя исключать и альтернативный механизм, а именно, перенос неспаренного электрона из орбиты кислорода хелата Ni-БСАИ [5] на p-орбиту кислорода спирта в результате образования межмолекулярной водородной связи между водородом лиганда спирта и кислородом хелата Ni-БСАИ ($p\pi$—$p\pi$ взаимодействие). Оба эти механизма в принципе объясняют наблюдаемые эффекты*.

* Авторы выражают благодарность сотрудникам ВНИИПолимер Чухаджяну и Элбакян за предоставление хелата Ni(II).

ՆԻԿԵԼԻ (II) բիս–N–ԲՈՒՏԻԼՍԱԼԻՑԻԼԱԼԴԻՄԻՆԱՏԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀՆՏ ՄՄՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Կ. ԱՓՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ և Կ. Է. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

ՄՄՌ մեթոդով ուսումնասիրված է նիկելի (II) բիս–N–սալիցիլալդիմինային խելատի կոմպլեքսագոյացման էթինիլ- և դիմեթիլէթինիլկարբինոլի հետ։

Որոշված է գերնուրբ փոխազդեցության հաստատունը, սպինային խտությունը լիգանդի ջրածնի ատոմների վրա և կոմպլեքսագոյացման հաստատունը։

NMR STUDY OF THE COMPLEX FORMATION OF *bis*(N-BUTYL-SALICYLALDIMINE) NICKEL (II) WITH ACETYLENIC ALCOHOLS

Sh. A. MARKARIAN, G. G. GRIGORIAN, A. K. APOYAN, A. V. MOUSHEGHIAN and K. E. KHACHATOURIAN

The complex formation of *bis*(N-butylsalicylaldimine) nickel (II) with ethynyl and demethylethynyl carbinols has been studied by the high resolution NMR—H^1 method. The paramagnetic shifts of PMR signals of acetylenic alcohols (ligand) and then the values of the hyperfine interaction constants and spin-densities have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. H. Holm, A. Shaminathan*, Inorg. Chem., 2, 181 (1963).
2. *R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek*, J. Amer. Chem. Soc., 85, 821 (1963).
3. *R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek*, J. Amer. Chem. Soc., 86, 379 (1964).
4. *A. Chakravorty, R. H. Holm*, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3999 (1964).
5. *E. A. Lalancette, D. R. Eaton, R. E. Benson, W. D. Phillips*, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3968 (1962).
6. *L. Sacconi, P. Paoletti*, J. Am. Chem. Soc., 79, 4062 (1967).
7. *A. Syamal*, J. Indian Chem. Soc., 4, 451 (1966).
8. *R. H. Holm, F. A. Cotton*, J. Am. Chem. Soc., 82, 2979 (1966).
9. *L. Sacconi, M. Cimpolini*, J. Am. Chem. Soc., 82, 815 (1966).
10. *F. A. Cotton*, Inorg. Chem., 8, 1611 (1969).
11. *Д. Р. Итон, В. Д. Филлипс*, Ж. структ. химии, 9, 153 (1968).
12. *Х. И. Келлер, К. Э. Шварцханс*, Усп. хим., 42, 131 (1973).
13. *А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман*, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 310.
14. *Р. В. Свитыч, А. Л. Бучаченко, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. К. Кобяков*, Кин. и кат., 15, 1300 (1974).
15. *Р. В. Свитыч, А. Л. Бучаченко, О. П. Яблонский, Н. Н. Ржевская, В. А. Беляев, Л. А. Петухов*, Кин. и кат., 17, 73 (1976).
16. *А. Т. Пилипенко, Н. В. Мелишкова, А. Л. Розенфельд*, ЖНХ, 18, 2642 (1973).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 535.379+661.494+661.185.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭМУЛЬГАТОРА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Дж. М. НАЛБАНДЯН, Г. Д. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Зарегистрирована хемилюминесценция (ХЛ) в реакции персульфата калия с азотсодержащим эмульгатором—оксамином в водном растворе. Изучена кинетика затухания ХЛ. Определен спектр ХЛ реакции и спектральный состав свечения.

Рис. 3, библ. ссылок 3.

В эмульсионной полимеризации определенную роль играют мицеллы эмульгаторов, которые в принципе могут участвовать во всех элементарных актах формирования макромолекул. Поскольку системы, состоящие из персульфата калия и третичных аминов, зарекомендовали себя как источники свободных радикалов, интересно было изучить взаимодействие азотсодержащего неионного эмульгатора—оксамина, с персульфатом. Процесс исследовался методом ХЛ [1, 2].

Методика работы и измерение свечения описаны в [3]. Персульфат калия 5-кратно перекристаллизовался из бидистиллята. Эмульгатор очищался переосаждением из бутанола. Реакция проводилась при 25—40° в водном растворе на воздухе. Концентрация эмульгатора была всегда выше его критической концентрации мицеллообразования, т. е. в растворе всегда присутствовали мицеллы эмульгатора.

Интенсивность ХЛ в случае неравных начальных концентраций эмульгатора и персульфата уменьшается по уравнению

$$I = I_0 - 0{,}43k\,[\text{Э}]\,[\text{P}]\,t \qquad (1)$$

где I—интенсивность ХЛ в начале реакции. Это уравнение можно получить, предполагая, что эмиттер (X) образуется при взаимодействии исходного эмульгатора (Э) с персульфатом (Р)

$$\text{Э} + \text{P} \longrightarrow X^* + \text{другие продукты} \qquad (2)$$

$$X^* \longrightarrow X + h\nu$$

Действительно, в стационарных условиях интенсивность ХЛ пропорциональна скорости образования возбужденных частиц, т. е. биомолекулярного акта взаимодействия эмульгатора с персульфатом калия.

$$I = \Phi W = \Phi k [Э][P] \quad (3)$$

Текущие концентрации эмульгатора и персульфата калия, реагирующие по закону второго порядка при условии избытка одного из компонентов определяются уравнением

$$[P] = [P]_0 e^{-k[Э]_0 t}, \quad (4)$$

где

$$k[Э]_0 = \text{const}$$

Из уравнений (3) и (4) получается уравнение типа (1)

$$\lg I = \lg I_0 - 0{,}43\, k [Э]_0 t \quad (5)$$

И действительно, как видно из рис. 1, уравнение (5) выполняется. Константа скорости k равна 0,12 *л/моль · сек.*

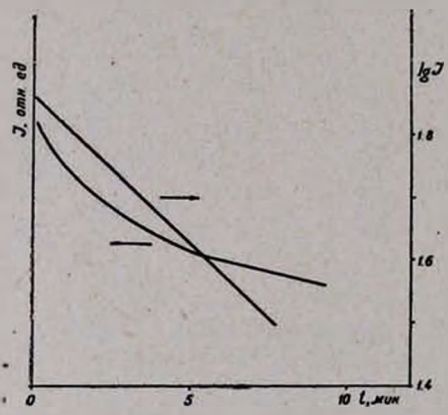


Рис. 1. Кинетическая кривая уменьшения интенсивности ХЛ и ее анаморфоза в координатах уравнения (5). Растворитель—вода, $t = 33°$, на воздухе. $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $[Э] = 3\%$.

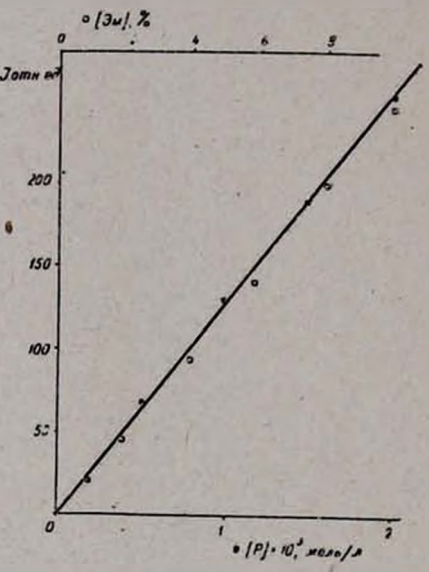


Рис. 2. Зависимость начальных интенсивностей ХЛ реакции эмульгатора (о) с персульфатом калия (●); растворитель—вода, $t = 33°$, на воздухе.

Полученные значения бимолекулярной константы скорости k практически не зависят от начальных концентраций перекиси и эмульгатора, а начальные интенсивности ХЛ прямо пропорциональны начальным концентрациям эмульгатора и персульфата калия (рис. 2).

Предположение о взаимодействии между эмульгатором и персульфатом калия подтверждается и значением энергии активации, определенной в интервале 26—50° (она равна 11,3 *ккал/моль*).

Спектральный состав свечения исследуемой реакции, установленный при помощи светофильтров ЖС-18, ОС-12, КС-11, УФ-11, однороден. Полученные спектральные данные приведены на рис. 3. Оценочным параметром изменения спектрального состава свечения выбрана величина J_1/J_Σ, представляющая отношение интенсивности свечения, измеренного с тем или иным светофильтром, к суммарному фототоку J_Σ без светофильтра. Спектр ХЛ не зависит от состава реакционной смеси и не претерпевает изменения по ходу реакции. Максимум ХЛ получается при 500—520 *нм*.

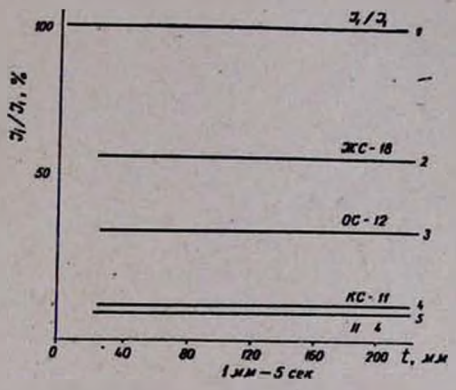


Рис. 3. Зависимость интенсивности и спектрального состава (2—5) ХЛ реакции Э с Р от времени, при продувке воздуха. 1 — интенсивность свечения без светофильтра, 2 — со светофильтром ЖС-18, 3 — ОС-12, 4 — КС-11, 5 — УФ-11. $[Э]_0 = 10\%$, $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, вода, $t = 40°$.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻՈՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Հ. Դ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Կալիումի պերսուլֆատի և ազոտ պարունակող էմուլգատոր՝ օքսամինի փոխազդեցության ընթացքում ջրային լուծույթում գրանցվել է քեմիլյումինեսցենցիա։

Ուսումնասիրվել է քեմիլյումինեսցենցման կինետիկան։ Որոշվել է ռեակցիայի լուսարձակման սպեկտրալ բաղադրությունը և քեմիլյումինեսցենցման սպեկտրը։

INVESTIGATION OF EMULSIFIER-POTASSIUM PERSULPHATE INTERACTION BY THE CHEMILUMINESCENCE METHOD

J. M. NALBANDIAN, H. D. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

Chemiluminescence has been registered during the reaction of potassium persulphate with nitrogen containing emulsifiers in aqueous so-

lutions. The kinetics of persulphate-oxamine reaction has been investigated.

The spectral composition of chemiluminescence has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. Ф. Васильев, Дж. М. Налбандян,* Изв. АН СССР, сер. хим. 1966, 773.
2. *Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, А. В. Хачоян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 21, 906 (1968).
3. *О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян,* Уч. зап. ЕГУ, Ест. наукн, № 2, 40 (1972).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 678.048+678.763.2

ВЛИЯНИЕ ПОЛИФОСФИТА НА ПРОЦЕСС МИЦЕЛЛЯРНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

А. В. БАБАХАНЯН, Ю. Е. НАЛБАНДЯН, Н. А. МУКМЕНЕВА, А. А. ШАГИНЯН и Л. Е. ТЕР-МИНАСЯН

Армянский педагогический институт им. Х. А. Абовяна,
Ереванский государственный университет,
Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова,
Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1977

Исследована мицеллярно-эмульсионная полимеризация хлоропрена с использованием в качестве стабилизатора—полифосфита (ПФ). Установлено, что равномерный расход стабилизатора, введенного в полимеризационную систему, достигается благодаря разграничению зон локализации молекул ПФ и инициатора в мицеллах и слоях эмульгатора путем введения *трет*-додецилмеркаптана (регулятор молекулярного веса полимеров) в структуру последних.

Рис. 4, библ. ссылок 4.

В последнее время в качестве термостабилизаторов и антиоксидантов начали применять фосфорорганические соединения [1]. Стабилизирующий эффект соединений трехвалентного фосфора обусловлен их высокой реакционной способностью, причем эти стабилизаторы могут участвовать в различных процессах, лежащих в основе стабилизации полимеров: в торможении окислительных процессов, в подавлении вырожденного разветвления цепи окисления и др.

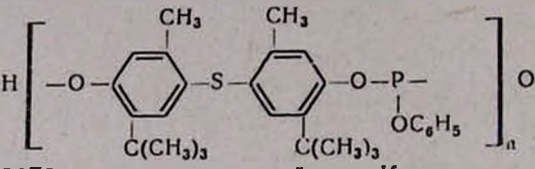
Однако стабилизирующее действие фосфорорганических стабилизаторов, как и стабилизаторов вообще, введенных в начале процесса в полимеризационную систему, должно определяться участием стабилизатора в различных стадиях процесса мицеллярно-эмульсионной полимеризации, причем наибольшее стабилизирующее действие следует ожидать при равномерном расходе стабилизатора в течение всего процесса полимеризации.

Наличие в мицеллах и слоях эмульгатора полимерно-мономерных частиц различных зон локализации [2] (гидрофильно-гидратированная и гидрофобная) компонентов полимеризационной системы (инициатор, стабилизатор, мономер, регулятор и т. д.) и зависимость закономерностей протекания процесса мицеллярно-эмульсионной полимеризации от распределения компонентов системы по зонам локализации [3] дают основание полагать, что скорость расхода стабилизатора можно регулировать посредством изменения соотношения компонентов в зонах локализации, чего можно достичь при введении в состав мицелл молекул додецилмеркаптана.

С этой целью нами исследована кинетика эмульсионной полимеризации хлоропрена в присутствии водорастворимого—ПК (персульфат калия — $K_2S_2O_8$), и маслорастворимого — ДАК (динитрил азоизомасляной кислоты), инициаторов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве стабилизатора впервые был использован полифосфит



молекулярного веса 2070, синтезированный в Казанском химико-технологическом институте. В качестве эмульгатора использовали пентадецилсульфонат натрия (Е-30)—технический продукт с 97% содержанием основного вещества, в качестве регулятора молекулярного веса полихлоропрена—*трет*-додецилмеркаптан (ДДМ),ПК—марки «х.ч.». Хлоропрен и ДАК очищались по методикам, приведенным в работе [4]. Дисперсионная среда: дистиллированная вода.

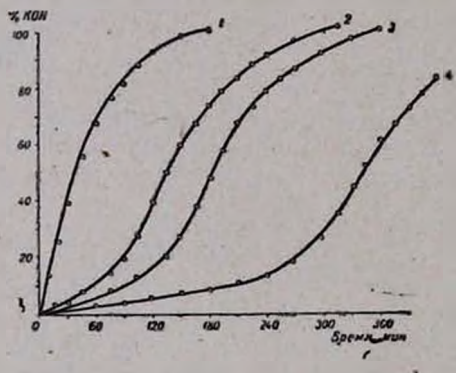


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ПК, полученные при подаче ДДМ в мономер, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1 — 0; 2 — 0,03; 3 — 0,05; 4 — 0,07. ПК=0,6, ДДМ=0,9% к весу мономера.

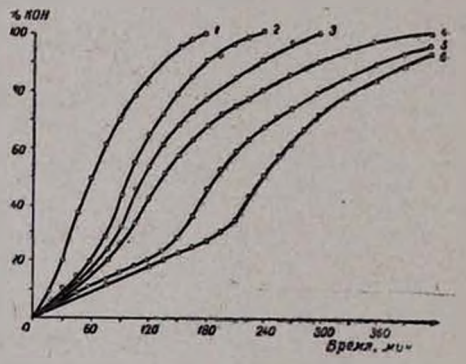


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ПК, полученные при подаче ДДМ в структуру мицелл, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,03; 5 — 0,04; 6 — 0,05. ПК=0,6, ДДМ=0,9% к весу мономера.

Процесс полимеризации осуществляли в атмосфере воздуха при 40±1°, концентрации Е-30 относительно водной фазы 3%, соотношении фаз 1,25:1 и концентрации инициатора и регулятора соответственно 0,6 и 0,9% по мономеру. Регулятор (ДДМ) вводился в систему либо с мономером, либо с эмульгатором.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации хлоропрена в присутствии водорастворимого инициатора—ПК, полученные при разных концентрациях ПФ, при подаче ДДМ как в мономерную фазу (рис. 1), так и в слои эмульгатора (рис. 2). Как видно из рис. 1, наличие ПФ в системе приводит к появлению индукционного периода полимеризации, величина которого резко увеличивается с ростом концентрации ПФ, что свидетельствует о сильно ингибирующей роли ПФ. Однако при этом ПФ практически не влияет на скорость стационарного этапа полимеризации. Величина индукционного периода и скорости стационарного этапа практически не зависят от способа введения ДДМ в систему. На основании этих закономерностей можно полагать, что ПФ преимущественно локализован в зоне инициирования полимеризации, т. е. незначительно в водной фазе (ввиду практической нерастворимости ПФ в воде) и преимущественно в гидрофильно-гидратированной зоне мицелл и слоев эмульгатора, что и приводит к расходу ПФ в начальной стадии полимеризации. При этом необходимо отметить, что введение ДДМ в структуру мицелл и слоев эмульгатора не приводит к заметному изменению закономерностей полимеризации, что указывает на неизменность зоны локализации ПФ от способа введения ДДМ в систему.

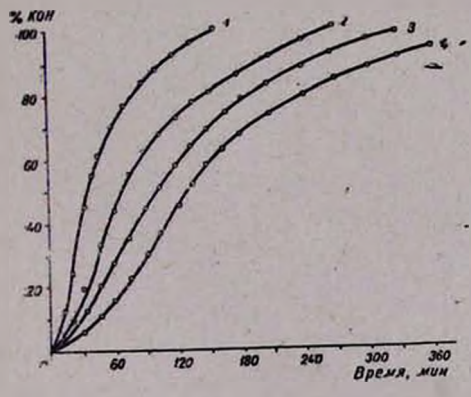


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ДАК, полученные при подаче ДДМ в мономер, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1 — 0; 2 — 0,03; 3 — 0,05; 4 — 0,07. ДАК = 0,6, ДДМ = 0,9% к весу мономера.

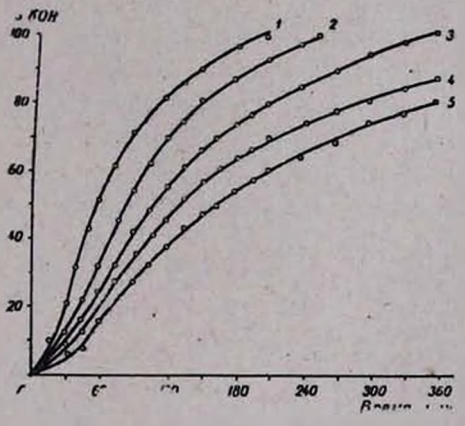


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ДАК, полученные при подаче ДДМ в структуру мицелл, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,03; 4 — 0,05; 5 — 0,09. ДАК = 0,6, ДДМ = 0,9% к весу мономера.

На рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые полимеризации хлоропрена в присутствии маслорастворимого инициатора (ДАК), полученные при подаче ДДМ в мономерную фазу (рис. 3) и в слои эмульгатора (рис. 4). Как видно из рис. 3, в случае полимеризации, инициированной ДАК, по сравнению с полимеризацией иницииро-

ванной ПК резко уменьшается продолжительность индукционного периода. При этом наблюдается уменьшение скорости стационарного этапа полимеризации с концентрацией ПФ. Данные рис. 3 указывают на существование разграничения зон локализации молекул ПФ и ДАК. Как ранее было установлено [3], молекулы ДАК локализуются как в гидрофильно-гидратированной, так и в гидрофобной зонах мицелл, в то время как из вышеизложенного следовало, что ПФ преимущественно локализуется в гидрофильно-гидратированной зоне мицелл и слоев эмульгатора (рис. 1, 2). Вследствие разграничения зон локализации ПФ и ДАК свободные радикалы, образующиеся в гидрофильной зоне мицелл и слоев эмульгатора, быстро реагируют с молекулами ПФ, локализованными в той же зоне, в то время как свободные радикалы, генерирующиеся в гидрофобной зоне могут начать рост материальной цепи с последующим ее обрывом на молекулах ПФ. При этом акт ингибирования может происходить только при переходе свободно-радикального конца макромолекулы в зону локализации ПФ.

Если сделанное предположение верно, то введение ДДМ в структуру мицелл и слоев эмульгатора должно привести к уменьшению продолжительности индукционного периода или мицеллярного этапа полимеризации и к большей зависимости скорости стационарного этапа полимеризации от концентрации ПФ, т. к., при введении ДДМ в мицеллы происходит резкое уменьшение концентрации ДАК в гидрофильно-гидратированной зоне мицелл [3]. И действительно, как видно из рис. 4, на кинетических кривых полимеризации, полученных при введении ДДМ в структуру мицелл и слоев эмульгатора, полностью отсутствует индукционный период полимеризации, одновременно наблюдается увеличение падения скорости стационарного этапа полимеризации с концентрацией ПФ. Эти данные указывают на то, что в последнем случае ПФ играет преимущественно роль замедлителя, расходующегося в течение всего процесса полимеризации.

Таким образом, равномерного расхода стабилизатора ПФ в течение процесса полимеризации можно достичь разграничением зон локализации молекул стабилизатора и инициатора (ДАК) в мицеллах и слоях эмульгатора, что имеет место при введении молекул ДДМ в структуру мицелл.

ՊՈԼԻՖՈՍՖԻՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ–ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Յու. Ե. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ն. Ա. ՄՈՒԿՄՆՅՈՎԱ,
Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ և Լ. Ե. ՏԵՐ–ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի միցելային-էմուլսիոն պոլիմերումը, որպես կայունացուցիչ օգտագործելով պոլիֆոսֆիտը (ՊՖ)։

Յուց է տրված, որ կայունացուցիչի հավասարաչափ ծախսը պոլիմերման ընթացքում պայմանավորված է ՊՖ-ի և հարուցիչի մոլեկուլների, միցելներում և էմուլսիոն շերտերում կուտակման զոնաների տարաշատման, որը տեղի է ունենում ի շնորհիվ միցելների մեջ երր.-դոդեցիլմերկապտանի ներմուծման։

THE INFLUENCE OF POLYPHOSPHITE ON THE PROCESS OF MICELLAR-EMULSION POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE

A. V. BABAKHANIAN, Yu. E. NALBANDIAN, N. A. MUKMENIOVA, A. A. SHAHINIAN and L. E. TER-MINASSIAN

Micellar-emulsion polymerization of chloroprene using polyphosphite (Ph) as a stabilizer was investigated.

It was shown that the steady expense of the stabilizer during the polymerization was conditioned by the separation of localization zones of Ph and initiator molecules in the micelles and in the imulsifier layer taking place due to the introduction of tert-dodecylmercaptan into the micelles.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. М. Терман, Л. С. Кочнева,* Усп. хим. 41, 1876 (1972).
2. *А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ю. Е. Налбандян,* Кол. ж., 3, 605 (1977).
3. *А. А. Шагинян, Ю. Е. Налбандян, А. В. Бабаханян, Л. Г. Мелконян,* Высокомол. соед., Б19, 912 (1977).
4. *Р. В. Багдасарян, А. Дж. Барсегян, Л. Г. Мелконян,* Арм. хим. ж., 22, 1035 (1969).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГИДРОСОДАЛИТА

А. К. ПАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН, К. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АСЛАНЯН и Л. С. ВАРДАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1976

При изучении кристаллизации в гидротермальных условиях в натриевой алюмосиликатной системе получены две разновидности крупнокристаллического щелочного содалита состава $1{,}2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}8SiO_2 \cdot 1{,}1H_2O$ и $1{,}3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.1SiO_2 \cdot 1{,}2H_2O$.

Изучено влияние водной обработки на состав щелочного содалита. Установлено, что при промывке дистиллированной водой с температурой $\sim 40°$ в течение 30 мин. происходит растворение лишь незначительной части щелочного содалита.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 10.

Щелочной содалит образуется в различных технологических процессах производства глинозема [1, 2]. Исследованию щелочного содалита посвящен ряд работ [2—6], однако природа его изучена еще в недостаточной степени. Авторами работы [3] были получены щелочные содалиты различных составов, на основании чего они пришли к заключению, что состав указанного минерала не постоянен и изменяется с изменением условий синтеза. В литературе имеются также указания на то, что состав щелочного содалита изменяется и при отмывке его от маточного раствора, однако мнения исследователей [4, 7] о характере этих изменений в выборе наиболее приемлемой промывочной жидкости разноречивы.

Следует отметить, что в цитированных работах полученный щелочной содалит был мелкодисперсным и, следовательно, с относительно большой удельной поверхностью, на которой могли иметь место поверхностные явления при контакте щелочного содалита с промывочной жидкостью и щелочным раствором.

В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача получить и исследовать крупнокристаллический щелочной содалит с тем, чтобы уменьшить возможность развития на нем поверхностных явлений и искажения состава при контакте его со средой.

Щелочной содалит был получен кристаллизацией в гидротермальных условиях в натриевой алюмосиликатной системе по методу, разработанному в ИОНХ АН АрмССР. После окончания опыта раствор отделялся от щелочного содалита и последний быстро отмывался от маточного раствора 10-кратным количеством дистиллированной воды с температурой около 30° путем трех репульпаций и фильтраций. После высушивания щелочной содалит подвергался исследованию.

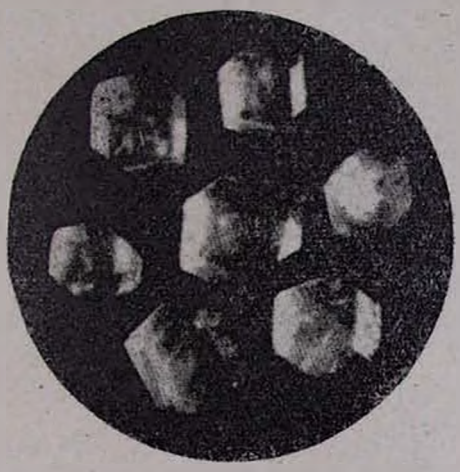


Рис. 1. Кристаллы первой разновидности щелочного содалита. Ув. в 14 раз.

Таблица

Состав двух разновидностей щелочного содалита

Разновидность щелочного содалита	Химический состав, вес. %				Мольный состав, *моль/моль* Al_2O_3		
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	п. п. п.	Na_2O	SiO_2	H_2O
Первая	36,61	32,86	24,08	6,45	1,21	1,89	1,11
	36,56	33,04	23,95	6,50	1,19	1,88	1,11
	36,27	33,12	24,20	6,44	1,20	1,86	1,10
	36,38	33,15	23,85	6,60	1,19	1,86	1,12
Вторая	38,31	31,25	24,12	6,40	1,27	2,08	1,16
	38,21	31,15	24,02	6,45	1,28	2,09	1,17
	38,15	31,00	23,85	6,55	1,26	2,08	1,20
	38,28	31,09	24,00	6,50	1,27	2,09	1,18

Были получены две разновидности щелочного содалита: первая представлена хорошо ограненными монокристаллами в форме ромбододекаэдров величиной 1—1,5 *мм* в поперечнике (рис. 1). Кристаллы бесцветны и прозрачны. Под микроскопом они однородны, изотропны и имеют показатель преломления $n=1{,}481$. По данным химического анализа нескольких проб (табл.), полученный щелочной содалит имеет

следующий средний химический состав (вес. %): Na_2O — 24,02, Al_2O_3 — 33,04, SiO_2 — 36,49, H_2O — 6,49. Этот состав соответствует эмпирической формуле $1{,}20Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}87SiO_2 \cdot 1{,}11H_2O$.

Расчет дифрактограммы (рис. 2), снятой на установке ДРОН-1,5, показал, что параметр элементарной ячейки объемноцентрированной кубической решетки полученного щелочного содалита $a = 8{,}889 \pm 0{,}001$ Å. Пикнометрическая плотность образца, определенная в бензоле при 20°, равна 2,326 *г/см*³ и хорошо согласуется с рентгенометрической плотностью 2,311 *г/см*³, при расчете которой было принято, что в состав элементарной ячейки входит одна формульная единица $3Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 0{,}4NaAlO_2 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$. На дериватограмме щелочного содалита в интервале 150—550° наблюдается растянутый эндотермический эффект, обусловленный выделением около 80% воды образца. При этом происходит уменьшение показателя преломления однородных и прозрачных кристаллов щелочного содалита до 1,477, сохраняющего в основном свою кристаллическую структуру. Это свидетельствует о цеолитовом характере выделенной из щелочного содалита воды [8]. При температуре около 700° наблюдается четкий эндотермический эффект, связанный с выделением оставшегося небольшого количества воды из образца и превращением последнего в аморфный продукт, превращающийся при ~950° в карнегинит.

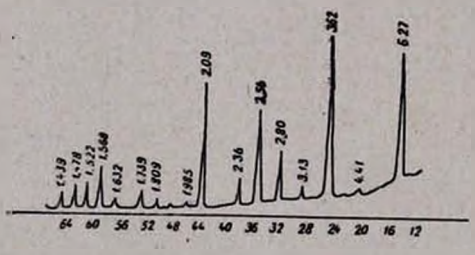


Рис. 2. Дифрактограмма первой разновидности щелочного содалита. Фильтрованное медное излучение.

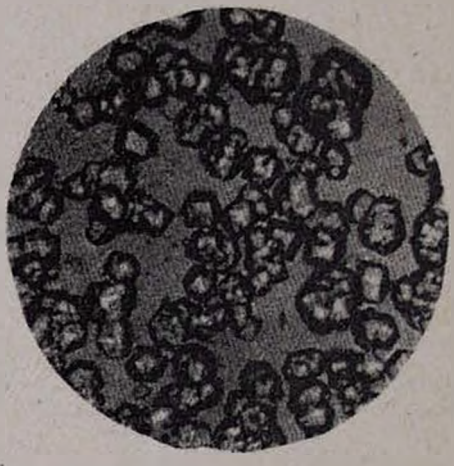


Рис. 3. Кристаллы второй разновидности щелочного содалита. Ув. в 300 раз.

Вторая разновидность щелочного содалита под микроскопом была представлена четко ограненными и прозрачными кристаллами в форме ромбододекаэдров с размерами около 20—25 *мк* в поперечнике (рис. 3). Наряду с монокристаллами наблюдались агрегаты, состоящие из нескольких кристаллов. Химический анализ отдельных проб (табл.) показал, что эта разновидность щелочного содалита по соста-

ву близка к описанной выше разновидности указанного соединения и отличается от нее лишь несколько большим значением мольного отношения $SiO_2:Al_2O_3$. По данным анализа выведен средний химический состав рассматриваемой разновидности щелочного содалита (вес. %): Na_2O—24,00, AlO_3—31,12, SiO_2—38,24, H_2O—6,48, которому соответствует эмпирическая формула $1{,}27Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}09SiO_2 \cdot 1{,}18H_2O$. Оптическая и рентгенометрическая характеристики обеих разновидностей щелочного содалита идентичны.

С точки зрения кристаллохимии, наблюдаемое отличие в значениях мольного отношения $SiO_2:Al_2O_3$ в полученных двух разновидностях щелочного содалита, очевидно, можно объяснить следующим образом. Каркас структуры алюмосиликатов состоит из $(Si, Al)O_4$ тетраэдров, в которых часть кремния изоморфно замещена алюминием по схеме $NaAl \rightleftarrows Si$ [8]. Максимальное замещение кремния алюминием в алюмосиликатных каркасах, согласно правилу Левенштейна [9], составляет 50% и поэтому мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3$ в каркасе структуры щелочного содалита должно быть не менее двух. Исходя из этого, отклонение указанного мольного отношения от двух в меньшую сторону в кристаллах первой разновидности щелочного содалита можно объяснить наличием в кубооктаэдрических полостях структуры соответствующего количества алюмината натрия наряду с ионами Na^+, OH^- и молекул воды [10].

В кубооктаэдрических полостях структуры второй разновидности щелочного содалита, очевидно, присутствуют только ионы Na^+, OH^-, и молекулы воды [10] и установленное мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3$ обусловлено соотношением кремния и алюминия в каркасе структуры этой разновидности щелочного содалита.

Для изучения влияния воды при промывке полученных разновидностей щелочного содалита на их состав последние были измельчены до размеров частиц примерно 1—5 *мк* и промыты в течение 30 мин. дистиллированной водой с температурой около 40° путем многократной репульпации и фильтрации. Химический анализ показал, что при промывке щелочных содалитов в водную вытяжку переходят Na_2O, Al_2O_3 и SiO_2 примерно в тех же соотношениях, в каких они находятся в их кристаллах. При этом исходный вес кристаллов щелочных содалитов уменьшается приблизительно на 1%, а состав и рентгенометрическая характеристика их практически не изменяются. Эти результаты свидетельствуют о том, что при промывке дистиллированной водой в указанных выше условиях происходит растворение лишь незначительной части щелочного содалита.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՍՈԴԱԼԻՏԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Կ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նատրիումական ալյումասիլիկատային համակարգի հիդրոթերմալ պայմաններում բյուրեղացման ուսումնասիրության ժամանակ ստացվել են հիմնային սոդալիտի խոշոր բյուրեղային երկու տարատեսակներ՝ $1,2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,8SiO_2 \cdot 1,1H_2O$ *և* $1,3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,1SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ *բաղադրություններով։*

Ուսումնասիրվել է ջրային մշակման ազդեցությունը հիմնային սոդալիտի բաղադրության վրա։ Ցույց է տրվել, որ 40° տաքացրած թորած ջրով 30 րոպե լվանալու հետևանքով տեղի է ունենում հիմնային սոդալիտի միայն փոքր մասի լուծում։

INVESTIGATION OF ALKALINE SODALITE

A. K. NAJARIAN, R. B. NICOGHOSSIAN, K. G. GRIGORIAN,
K. G. ASLANIAN and L. S. VARDANIAN

On investigating the crystallization of the sodium alumosilicate system under hydrothermal conditions two types of macrocrystalline alkaline sodalites have been obtained with the following composition: $1.2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.8SiO_2 \cdot 1.1H_2O$ and $1.3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.1SiO_2 \cdot 1.2H_2O$.

The influence of water treatment on the alkaline sodalite composition was studied. It was established that only a small part of the alkaline sodalite was dissolved on washing the crystals with distilled water at a temperature of about 40°C during 30 minutes.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. З. Певзнер, Н. А. Макаров,* Обескремнивание алюминатных растворов, Изд. «Металлургия», М., 1974, стр. 20.
2. *В. А. Бернштейн, Е. А. Мацепок,* Тр. ВАМИ, № 44, 1960, стр. 5.
3. *Ф. Н. Строков. В. А. Мусяков, Р. В. Прокофьева,* Тр. ГИПХ, вып. 32, 1940, стр. 147.
4. *Е. З. Выдревич, Е. Л. Гальперин,* ЖПХ, 34, 1971 (1961).
5. *R. M. Barrer, J. W. Baynham, E. W. Bultitude, W. M. Meir,* Chem. Soc., 1959, 195
6. *В. С. Сажин, В. Е. Денисович, А. И. Волковская, Н. В. Оболочник,* ЖПХ, 40, 734 (1967).
7. *Т. В. Соленко, Г. Л. Перехрест, М. В. Захарова,* Теория и практика переработки глиноземсодержащего сырья Казахстана, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1966. стр. 127.
8. *В. Соболев,* Введение в минералогию силикатов, Изд. Львовского Гос. ун-та, Львов, 1949, стр. 33, 61.
9. *W. Locwenstein,* Amer. Mineralog., 39, 92 (1954).
10. *R. Barrer, E. White,* J. Chem. Soc., 1952, 1561.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:547.415

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОВ

III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. ГЕВОРКЯН и Р. А. МЕЛИКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Изучено превращение дибутиламина на гетерогенных катализаторах на основе металлических Pd, Rh и Ru, а также в гомогенных системах на основе Pd, Pt и Ir. Показано, что в обоих случаях наиболее активными оказались катализаторы на основе Pd.

Табл. 2, библ. ссылок 7.

В ранее опубликованных работах [1, 2] сообщалось, что хелатные соединения рутения и другие комплексы металлов платиновой группы являются активными катализаторами диспропорционирования вторичных аминов

$$2R_2NH \longrightarrow RNH_2 + R_3N.$$

В поисках эффективных катализаторов реакции представляло интерес исследовать другие катализаторы на основе металлов платиновой группы. Ввиду практического значения этой реакции особое внимание было обращено на подбор гетерогенных катализаторов, отличающихся дешевизной, большим сроком работы и удобством технологического оформления процесса. Одновременно с целью расширения круга катализаторов и изучения механизма реакции в исследование были вовлечены и некоторые гомогенные катализаторы.

Были исследованы катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, нанесенные на различные носители: металлический родий, нанесенный на силикагель и окись алюминия, рутений, палладий на тех же носителях. Результаты по диспропорционированию дибутиламина в присутствии гетерогенных катализаторов приводятся в табл. 1.

---

* Предыдущие сообщения см. [1] и [2].

В отличие от ранее исследованных гомогенных катализаторов на основе рутения, оказавшихся активными в реакциях диспропорционирования вторичных аминов, гетерогенные катализаторы на основе рутения, исследованные в аналогичной реакции, оказались менее активными.

По результатам диспропорционирования на гетерогенных катализаторах наиболее активным оказался металлический Pd, нанесенный на силикагель. В дальнейшем оказалось целесообразным проверить активность палладиевых соединений в гомогенном катализе. С этой целью нами был проведен цикл работ по превращению Bu_2NH на $PdCl_2$, $PdCl_2$ в присутствии окислителей и в хелатных соединениях палладия на основе салицилового альдегида (табл. 2).

Из табличных данных видно, что наиболее активным из катализаторов оказался $PdCl_2$ в сочетании с Ph_3P и $PdCl_2$ в присутствии $CuCl_2$ в качестве окислителя восстановленного палладия. Выходы образовавшегося в процессе реакции $BuNH_2$ достигали 60—70%. Было показано, что в 2 раза меньшее количество $PdCl_2$ (0,00005 моля) катализирует реакцию с тем же эффектом, не уменьшая выхода бутиламина. Катализатор работает без снижения активности долгое время.

В отсутствие фосфина $PdCl_2$ при нагревании с дибутиламином быстро восстанавливается в металлический Pd (палладиевое зеркало) и теряет каталитическую активность.

Добавка окислителя, такого как $CuCl_2$, в реакционную смесь значительно ускоряет реакцию и стабилизирует каталитическую систему. Уже в течение часа (после начала реакции) превращение Bu_2NH достигает 70%. В реакцию было взято стехиометрическое с Bu_2NH количество $CuCl_2$ (по 0,016 моля того и другого) и каталитическое количество (0,0001 моля) $PdCl_2$. Каталитические количества (0,0001 моля) $CuCl_2$ в той же реакции давали значительно худшие результаты. Выход бутиламина за то же время достигал 30%.

Хелатные соединения Pd: салицилальдегидат, N-бутилсалицилальдиминат, N-β-нафтилсалицилальдиминат в присутствии Ph_3P оказались, в отличие от хелатных соединений рутения [1], совершенно инертными в аналогичной реакции.

Из комплексов платины была исследована тетракистрифенилфосфинплатина, которая также оказалась неактивной. Однако мы ее использовали, как и иридиевый комплекс $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$, в реакции диспропорционирования Bu_2NH для попытки подтвердить предполагаемый нами в работе [2] механизм реакции через образования промежуточного гидридного комплекса.

Реакционная смесь, выдержанная в присутствии катализатора $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ в течение трех дней, была исследована ИК спектроскопией; в спектре появилась полоса поглощения в области 2148 $см^{-1}$, что можно отнести к связи Ir-H.

Экспериментальная часть

Приготовление исходных катализаторов. $Rh/BaSO_4$ приготовлялся по методу Зелинского [4], $Pd/CaCO_3$—по [5]. Хелаты палладия получались при нагревании (50°) в течение 1—2 час. в спиртовом растворе смеси едкого кали (0,02 моля), тетрахлорпалладата калия (0,01 *н*) с салициловым альдегидом (0,02 моля) или шиффовыми основаниями (0,02 моля), полученными на его основе [3]. Выпавший осадок перекристаллизовывался из этанола или бензола. Тетракистрифенилфосфинплатина $(Ph_3P)_4Pt$ была получена по известной методике [6] из K_2PtCl_4 и $(Ph_3P)_2PtCl_2$. Карбонилгалогенидный комплекс иридия $(Ph_3)Ir(CO)Cl$ готовился по [7].

Гетерогенное диспропорционирование аминов. В колбе с дефлегматором и насаженным на нем обратным холодильником в течение 2 час. кипятилась смесь 10 *мл* (0,06 моля) дибутиламина и 4 *г* нанесенного 2% металлического катализатора. Обратный холодильник был заменен нисходящим и через дефлегматор медленно отгонялся бутиламин. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Превращение Bu_2NH на гетерогенных катализаторах

Катализатор	Выход бутиламина, %
Pd/КСК* (2% Pd)	70
Rh/КСК (2% Rh)	—
Ru/КСК (2% Ru)	—
$Rh/BaSO_4$ (2% Rh)	—
$Pd/CaCO_3$ (5% Pd)	65
Rh/Al_2O_3 (2% Rh)	—

* Марка силикагеля.

К остатку в колбе после охлаждения добавлялся эфир, раствор отфильтровывался от катализатора и после удаления эфира перегонялся в вакууме. Получились одна фракция, кипящая при 52—54°/6 *мм* ост. рт. столба, представляющая собой смесь аминов, и основная фракция, кипящая при 65°/3 *мм*—трибутиламин. Пикрат последнего плавился при 104—105° и не давал депрессии точки плавления с заведомым образцом.

Гомогенное диспропорционирование. Во всех опытах диспропорционированию подвергали 5 *мл* (0,03 моля) дибутиламина в присутствии 0,0002 моля катализатора с добавкой 3-кратного количества (0,0006 молей) трифенилфосфина. Реакцию проводили в атмосфере азота при температуре кипения дибутиламина (160°) в колбе с обратным холодильником. Через 2 часа обратный холодильник заменялся

на нисходящий для отгонки образующегося в процессе реакции бутиламина. Собиралась фракция с температурой кипения 75—90°. Идентификация продуктов реакции производилась аналогично [2]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Превращение Bu_2NH на гомогенных катализаторах

Катализатор, *моли*	Выход бутиламина, %
$PdCl_2$ (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	68
$PdCl_2$ (0,001) + Ph_3P (0,0006)	65
$PdCl_2$ (0,0001) + $CuCl_2$ (0,016)	80
$PdCl_2$ (0,0001) + $CuCl_2$ (0,0001)	30
Pd-салицилальдегидат (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	—
Pd—N-β-нафтилсалицилальдиминат (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	—
Pd—N-бутилсалицилальдиминат (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	—
$(Ph_3P)Pt$ (0,0002)	—
$(Ph_3P)_3Ir(Co)Cl$ (0,001)	—

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻԱՆԱՑՈՒՄԸ: III.

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիբուտիլամինի փոխարկումը հետերոգեն կատալիզատորների վրա, որոնք իրենցից ներկայացնում են պլատինի շարքի մետաղներ (ռոդիում, ռուտենիում և պալադիում) նստեցրած տարբեր ակտիվ մակերեսների վրա՝ ալյումինի օքսիդ և սիլիկագել։ Ուսումնասիրվել են նաև այնպիսի հոմոգեն կատալիզատորներ, ինչպիսիք են $PdCl_2$ տարբեր միացությունների ներկայությամբ պլատինի և իռիդիումի կոմպլեքսները և Pd-ի խելատները։ Ցույց է տրվել, որ ինչպես հետերոգեն, այնպես էլ հոմոգեն կատալիզի ժամանակ ամենից ակտիվ են Pd-ի միացությունները։

THE CATALYTIC DISPROPORTIONATION OF SECONDARY AMINES. III.

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, N. A. GUEVORKIAN and R. A. MELIKIAN

The conversion of dibutylamino on heterogeneous catalysts consisting of metals of the platinum group (rhodium, ruthenium and palladium) supported on various carriers: silica gel and alumina has been studied.

Some homogeneous catalysts such as $PdCl_2$ in the presence of various compounds, palladium chelates and complexes of platinum and iridium have been investigated also.

It was shown that in both heterogeneous and homogeneous catalysis Pd compounds were proved to be the most active ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян,* ЖОХ, 45, 1193 (1975).
2. *Г. А. Чухаджян, В. П. Куколев, Р. А. Меликян, М. М. Чобанян, Н. А. Геворкян,* Арм. хим. ж., 30, 301 (1977).
3. *M. A. Bennet, D. L. Milner,* J. Am. Chem. Soc., 91, 6983 (1969).
4. *Н. Д. Зелинский,* Избр. тр., т. 3, М., 1955, стр. 271.
5. *R. Adams, R. H. Shriner,* J. Am. Chem. Soc., 45, 1071 (1925).
6. *Malatesta,* J. Ghem. Soc., 1958, 2322.
7. *P. Colman, W. Kang,* J. Am. Chem. Soc., 89, 849 (1967).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 547.322+547.233

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLIV. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ И АНИЛИНОВ

А. П. ХРИМЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1977

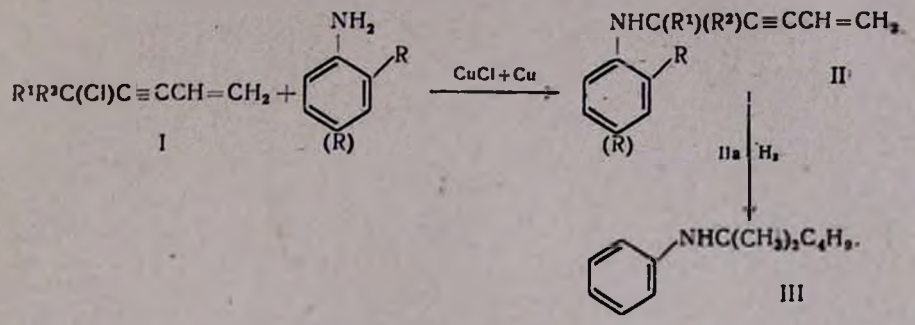
В отличие от первичных, вторичных, третичных алифатических аминов анилин, а также *о*- и *п*-толуидины в реакциях замещения с винилацетиленовыми хлоридами приводят к продуктам нормального замещения.
Табл. 1, библ. ссылок 5.

Реакция аномального замещения между вторичными алифатическими аминами и винилацетиленовыми хлоридами, приводящая к аминобутатриенам [1], хорошо изучена. Известны также данные о вступлении триметиламина в реакцию кумуленообразования [2] с ениновыми хлоридами. Первичные же алифатические амины в аналогичных условиях не приводят к продуктам замещения. Недавно нами было показано, что N,N-диалкиланилины под действием винилацетиленовых хлоридов подвергаются С-алкилированию [3] с образованием *пара*-замещенных N,N-диалкиланилинов. В связи с вышесказанным казалось необходимым изучить реакцию ениновых хлоридов и первичных ароматических аминов, тем более, что в литературе вскользь упоминается о взаимодействии анилина с 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ионом [4], однако для доказательства структуры полученного продукта никаких данных не приводится.

Оказалось, что взаимодействие винилацетиленовых хлоридов I с анилином, а также *о*-и *п*-толуидинами при соотношении реагентов 1:3 в присутствии 1 *г* воды на 0,1 моль хлорида протекает весьма энергично и приводит в основном к продуктам нормального замещения N-алкенинилпанилинам II с хорошими выходами. Согласно ГЖХ, полученные продукты содержат 10—15% примесей, являющихся, по-видимому, продуктами аномального замещения и гидратации, поскольку ИК спектры, помимо поглощений, приводимых ниже, содержат полосы при 2057, 1747 $см^{-1}$.

Важной особенностью изучаемой реакции явилось то, что при применении в качестве катализатора вместо воды смеси эквимольных по отношению к хлориду I количеств CuCl и Cu N-алкенинилпанилины выделяются хроматографически чистыми. С другой стороны, конкурирую-

щая при этом с замещением реакция дегалодимеризации протекает в незначительной степени, в то время как в случае алифатических аминов в аналогичных условиях она является доминирующей. [5].



IIa R=H, $R^1=R^2=CH_3$; IIб R=H, $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$; IIв R=H, $R^1=R^2=H$; IIг R=*o*-CH_3, $R^1=R^2=CH_3$; IIд R=*n*-CH_3, $R^1=R^2=CH_3$.

В ИК спектрах соединений II обнаружены полосы поглощения: концевой винильной группы (920, 980—990, 3100, 1620 $см^{-1}$), бензольного кольца (700, 1450, 1500, 1600, 3060 $см^{-1}$) и N—H связи (3383—3420 $см^{-1}$). Поглощение при 2234—2247 $см^{-1}$, относящееся к дизамещенной тройной связи, имеет очень слабую интенсивность, а в некоторых случаях не проявляется вообще. Спектры ЯМР содержат характерные для анилина, а также *o*- и *n*-толуидинов мультиплеты ароматических протонов при 6,2—7,3 м. д. Сложный спектр типа ABC образуют протоны винильной группы, резонирующие при 5,0—6,1 м. д. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов ароматических и винильных протонов—5:3 в случаях IIа, IIб, IIв и 4:3 для IIг и IIд, также подтверждает правильность предлагаемой структуры. Кроме того, в спектре соединения IIв, содержащего фрагмент $—CH_2—C\equiv C—CH(C)=$, проявляется дальная спин-спиновая связь между метиленовой группой и протоном H(C). Две наиболее слабопольные линии последнего отчетливо расщеплены на триплеты с J=1 *гц*. Дублет с той же константой образуют протоны метиленовой группы при 3,87 м. д.

Масс-спектры соединений II *а-в*, помимо пиков молекулярных ионов, а также фрагментов с m/e 93, 77, 65, характерных для анилина, содержат интенсивные пики ионов $C_6H_5\overset{\oplus}{N}H=C(R)C\equiv CCH=CH_2$ (R=H, CH_3).

Кроме спектральных данных, доказательством структуры полученных соединений служит гидрирование IIа в III. Любопытно, что при продолжительности реакции более чем в два дня происходит частичное расщепление III на анилин и изогептан.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД 1 модели, колонка 2 *м* × 3 *мм*, наполнитель 5% силикона.

XE-60 на хроматоне N-AW (0,20—0,25 *мм*). Газ-носитель—гелий (60 *мл/мин*).

ИК спектры снимались на приборах ИКС-14 и UR-20. Спектры ЯМР были сняты в CCl_4 на приборах «Varian» и «Perkin-Elmer R-12» с рабочей частотой 60 *мгц*. В качестве внутреннего стандарта употреблялся ТМС. Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 20 *эв*, температуре напуска 60°.

Взаимодействие енииновых хлоридов I с анилинами. 0,1 моля хлорида перемешивали с 5 *г* CuCl и 1,5 *г* Cu, затем добавили 0,3 моля анилина. Через несколько минут начавшаяся экзотермическая реакция сопровождалась бурным выделением осадка. Температуру реакционной смеси поддерживали охлаждением около 40°. Далее смесь оставляли при 20° в плотно закрытой склянке на 25 час. На следующий день реакционную массу подкислили и экстрагировали эфиром, эфирный слой промыли водой, высушили над $CaCl_2$ и перегнали. При этом обнаружено 10—15% продуктов частичной дегалодимеризации [6], в случае IIа т. кип. 95°/5 *мм*. Кислую водную часть обработали большим избытком поташа и образовавшиеся органические основания извлекали эфиром. Основной экстракт отфильтровали, высушили над $MgSO_4$ и после отгонки эфира остаток разогнали в вакууме. После отгонки избытка анилинов перегонялись соединения II, некоторые константы которых приведены в таблице. Чистота по ГЖХ 98—99%, при проведении реакции без CuCl и Cu в присутствии воды—85—90%.

Таблица

N-Алкениниланилины II

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
IIа	65,2	95/1	1,5678	0,9962	84,14	84,32	8,59	8,11	7,83	7,56
IIб	52,3	103—105/1	1,5695	0,9833	84,03	84,42	8,44	8,54	6,95	7,04
IIв	50,5	120/6	1,5874	1,0086	84,14	84,07	6,87	7,00	8,76	8,98
IIг	22,6*	96—98/1	1,5598	0,9867	84,82	84,42	8,31	8,54	7,45	7,04
IIд	62,3	99—100/1	1,5648	0,9875	84,74	84,42	8,73	8,54	7,38	7,04

* Основная масса не перегналась.

ИК спектры, ν, $см^{-1}$: 700, 920, 980—990, 1450, 1500, 1600, 1620, 2234—2247 (о. сл.), 3060, 3100, 3383—3420.

Спектры ЯМР, δ, м. д.: IIа — 1,4 (6H) *с*, 3,35 (1H) *с* (уширенный) 5,05—5,95 (3H) *м*, 6,55—7,2 (5H) *м*; IIб — 0,95 (3H) *м* ($J_{CH_3-CH_3} = 7,5$ *гц*); 1,41 (3H) *с*, 1,73 (2H) *k* ($J_{CH_3-CH_3} = 7,5$ *гц*), 3,3 (1H) *с* (ушир.), 5,0—6,0 (3H) *м*, 6,43—7,13 (5H) *м*; IIв — 3,65 (1H) *с* (ушир.), 3,87 (2H) *д*

($J_{CH_3-C\equiv C-CH}$ = 1 *гц*) 5,08—6,1 (3H) *сл. м.*, 6,2—7,18 (5H) *м*; IIг — 1,50 (6H) *с*, 1,96 (3H) *с*, 3,24 (1H) *с* (ушир.), 5,05—6 (3H) *м*, 6,3—7,3 (4H) *м*; IIд — 1,33 (6H) *с*, 2,05 (3H) *с*, 3,2 (1H) *с* (ушир.), 5,0—5,9 (3H) *м*, 6,7 (4H) *м*.

Масс-спектры: IIа—185 (40)* 170 (45) 158 (38) 143 (30) 134 (23) 93 (100) 91 (22) 77 (30) 58 (65); IIб—199 (25) 184 (17) 171 (25) 170 (100) 154 (12) 143 (25) 134 (10) 93 (70) 91 (35) 79 (30) 77 (30) 58 (30); IIв—157 (100) 156 (90) 155 (18) 154 (33) 130 (35) 129 (21) 128 (39) 127 (12) 106 (18) 104 (16) 103 (10) 93 (33) 92 (16) 78 (15) 77 ((30) 64 (12) 65 (45) 58 (12).

N-(1,1-Диметилпентил)анилин. Раствор 3 *г* анилина IIа в 9 *мл* абс. этанола взбалтывали 2 дня в атмосфере водорода в присутствии окиси платины, по Адамсу. Далее смесь отфильтровали, от фильтрата отогнали этанол (в котором методом ГЖХ обнаружен изогептан), а остаток разогнали в вакууме.

Выделено 2 *г* (64,6%) хроматографически чистого N-(1,1-диметилпентил)анилина, т. кип. 100°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5232. Найдено %: C 82,22; H 10,89; N 7,93. Вычислено %: C 81,63; H 10,99; N 7,33. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1500, 1600, 750, 3420 (отсутствуют полосы 920, 980, 1620, 3100). ЯМР спектр, δ, м. д. 0,6—1,7 (15H) *м*, 3,2 (1H) *с* (ушир.) 6,4—7,1 (5H) *м*, (отсутствуют сигналы при 5,05—6 м. д.). Масс-спектр 191 (21), 176 (22) 134 (100) 83 (56) 77 (7).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLIV. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ի տարբերություն առաջնային և երկրորդային ալիֆատիկ, երրորդային ալիֆատիկ և արոմատիկ ամինների, անիլինը, ինչպես նաև օ- և պ-տոլուիդինները վինիլացետիլենային քլորիդների հետ տեղակալման ռեակցիաներում բերում են նորմալ պրոդուկտների։ Քննարկվում են ստացված միացությունների իկ, ՄՄՌ և մասս-սպեկտրները։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XLIV. INTERACTION OF VINYLACETYLENIC CHLORIDES WITH ANILINES

A. P. KHRIMIAN, M. G. VOSKANIAN, G. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

Contrary to primary and secondary aliphatic, tertiary aliphatic and aromatic amines, aniline, as well as *ortho* and *para*-toluidines in their

* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивность пиков в % от интенсивности максимального иона.

substitution reactions with vinylacetylenic chlorides lead to the formation of normal products.

The IR, NMR and mass spectra of the compounds thus obtained have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян, Ш. О. Бабаян, А. В. Мушегян,* Изв. АН Арм.ССР, ХН, 16, 547 (1963).
2. *С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 21, 170 (1968).
3. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 29, 685 (1976).
4. *Е. С. Лагучева, Л. В. Сальникова,* ЖОХ, 34, 2175 (1964).
5. *Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян,* Арм. хим. ж., 27, 852, 939 (1974).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXX, № 10, 1977

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXI. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

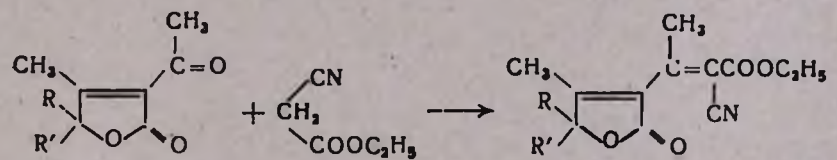
А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1976

Осуществлены реакции 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с циануксусным эфиром, параформальдегидами и гидрохлоридами диалкиламинов, уксусным ангидридом. Табл. 2.

В продолжение предыдущих исследований в настоящей работе исследованы реакции 2-ацетил-2-бутенолидов с циануксусным эфиром, параформальдегидом и гидрохлоридами диалкиламинов, а также с уксусным ангидридом. Конденсацией 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов с циануксусным эфиром в присутствии триэтиламина получены этиловые эфиры 2-циано-3-(3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновых кислот I. Те же продукты с более высокими выходами получаются проведением реакции в бензоле в присутствии ледяной уксусной кислоты и β-аланина.

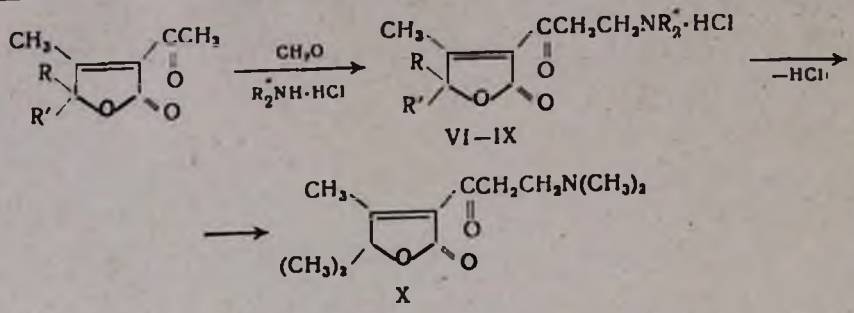


I—III

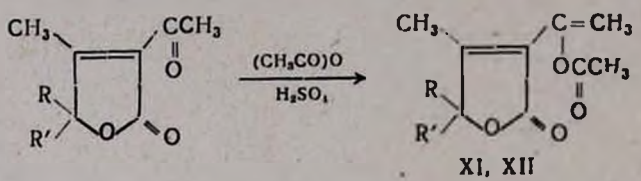
В ИК спектрах продуктов найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы ненасыщенного γ-лактона (1754—1760 $см^{-1}$), сложноэфирного карбонила (1728 $см^{-1}$), сопряженной двойной связи (1604—1610 $см^{-1}$) и нитрильной группы (2240 $см^{-1}$).

В спектре ЯМР I ($R=R'=CH_3$) имеются сигналы протонов метильных групп, находящихся в положениях 3 (2,08 м. д.) и 4 (1,53 и 1,50 м. д.) бутенолидного кольца, метильной группы боковой цепи (2,55 м. д.—*транс* и 2,45 м. д.— *цис*) и CH_2 и CH_3 групп сложного эфира (4,28 м. д. и 1,36 м. д.).

Конденсацией 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с параформальдегидом и гидрохлоридами диалкиламинов получены соединения IV—IX и X.



Взаимодействием 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств конц. серной кислоты получены 1-бутенолидилвинилацетаты.



В ИК спектрах имеются поглощения в областях 1765 (лактонный карбонил), 1710 (сложноэфирный карбонил), 1660 (C=C связь), 1035 и 1280 (C-O-C связь) и 880 и 3075 $см^{-1}$ (винил).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 в вазелиновом масле.

Этиловые эфиры 2-циано-3-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновых кислот (I—III). а) Смесь 5 *г* (0,03 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 3,4 *г* (0,05 моля) циануксусного эфира, 0,3 *мл* триэтиламина и 35 *мл* абс. C_2H_5OH кипятят 20 час. Спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,2 *г* (40,5%) этилового эфира 2-циано-3-(3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновой кислоты (I) с т. кип. 185—187°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5028, т. пл. 76—77° (из эфира).

б) Смесь 0.024 моля 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олида, 0,024 моля циануксусного эфира, 0,09 *г* β-аланина и 2,5 *мл* ледяной уксусной кислоты в 20 *мл* безводного бензола кипятят до полного выделения воды в водоотделителе (17—25 час.). Жидкий слой декантируют или отфильтровывают от осадка, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают (табл. 1).

Гидрохлориды 1-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-1-пропанон-3-N,N-диалкиламинов (IV—IX). Смесь 0,025 моля 2-ацетил-2-бутен-4-олида, 0,038 моля параформальдегида, 0,028 моля гидрохлорида диметил- или диэтиламина, 0,12 *мл* конц. соляной кислоты и 10 *мл* абс. этилового спирта кипятят 1 час и к горячему раствору добавляют еще

0,025 моля параформальдегида. Реакционную смесь кипятят 4—6 час. Раствор отфильтровывают от осадка, от фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из ацетона (табл. 2).

Таблица 1

Этиловые эфиры 2-циано-3-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновых кислот

Соединение	R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/ *мм*	n_D^{20}	Т. пл., °С	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено	N, % найдено	N, % вычислено
I	CH_3	CH_3	81	185—187/3	1,5030	75—76	64,18	63,88	6,13	6,46	5,21	5,32
II	CH_3	C_2H_5	72	195—197/2,5	1,5049	69—70	65,15	64,98	6,67	6,86	5,12	5,05
III	$(CH_2)_5$		80	—	—	115—116	67,52	67,33	6,74	6,93	4,90	4,62

Таблица 2

Гидрохлориды 1-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-1-пропанон-3-N,N-диалкиламинов

Соединение	R	R′	R″	Выход, %	Т. пл., °С	Cl, % найдено	Cl, % вычислено
IV	CH_3	CH_3	CH_3	61,5	126—128	13,99	13,57
V	CH_3	C_2H_5	CH_3	46,7	151—152	13,36	12,89
VI	$(CH_2)_5$		CH_3	40,7	159—161	12,20	11,77
VII	CH_3	CH_3	C_2H_5	62,5	197—198	12,48	12,26
VIII	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	59,7	222—223	11,83	11,70
IX	$(CH_2)_5$		C_2H_5	63,6	235—237	11,20	10,77

1-(3,4,4-Триметил-2-бутен-4-олидил-2)-1-пропанон-3-N,N-диметиламин (X). Получен подщелочением гидрохлорида IV. Т. кип. 171—174°/2 *мм*, т. пл. 108—110° (из ацетона). Найдено %: C 63,98; H 8,41; N 6,18. $C_{12}H_{19}NO_3$. Вычислено %: C 64,00; H 8,44; N 6,22.

1-(3,4,4-Триметил-2-бутен-4-олидил-2)винилацетат (XI). К смеси 5 *г* (0,03 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида прибавляют 2—3 капли конц. H_2SO_4 и через несколько минут 3,3 *г* (0,032 моля) уксусного ангидрида. Смесь кипятят 1 час и после охлаждения перекристаллизацией выделяют 2,6 *г* (42%) XI. Т. пл. 60—62° (из петр. эфира). Найдено %: C 62,53; H 6,48. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 62,86; H 6,67.

1-(3,4-Диметил-4-этил-2-бутен-4-олидил-2)винилацетат (XII) получен аналогично предыдущему. Выход 45%, т. кип. 74°/1 *мм*, n_D 1,4800. Найдено %: C 64,64; H 7,21. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,14.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. 2-ԱՑԵՏԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱՊԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 2-ացետիլ-2-բուտեն-4-օլիդների կոնդենսման ռեակցիաները ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի, պարաֆորմալդեհիդի ու դիալկիլամինների քլորհիդրատների և քացախաթթվի անհիդրիդի հետ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXXI. SOME CHEMICAL CONVERSIONS OF 2-ACETYL-2-BUTEN-4-OLIDES

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAH and M. T. DANGHIAN

The condensation reactions of 2-acetyl-2-buten-4-olides have been investigated with ethyl cyanoacetate, paraformaldehyde, dialkylamine hydrochlorides and acetic anhydride.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 542.91+632.93

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

I. БРОМИРОВАНИЕ, КАРБМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ И ЦИАНИРОВАНИЕ N-КАЛИЙГИДРАЗИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

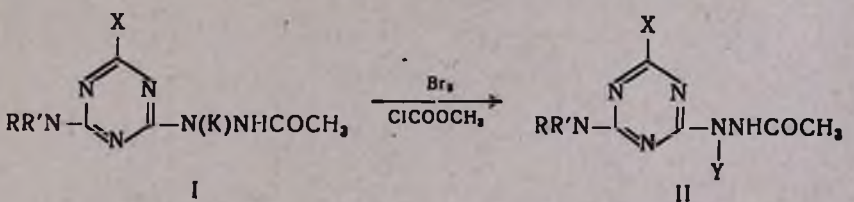
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 V 1977

Показано, что при бромировании и карбметоксилировании хлоругольным эфиром N-калийгидразино-*симм*-триазинов образуются N-бром(карбметокси)гидразино-*симм*-триазины, а при цианировании с йодцианом—замещенные оксадиазолил-*симм*-триазины.

Табл. 3, библ. ссылок 2.

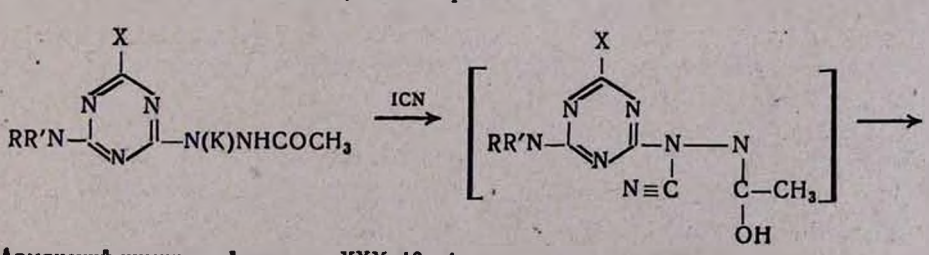
В поисках новых потенциально активных соединений в качестве гербицидов мы предприняли исследования их по бромированию и карбметоксилированию хлоругольным эфиром, N-калийгидразино-*симм*-триазинов (I), которые, как известно, легко алкилируются галоидными алкилами и диметилсульфатом. В результате были получены ожидаемые бром- и карбметоксигидразино-*симм*-триазины.

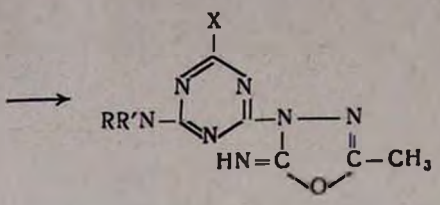


I II

X=Cl, SCH_3; Y=Br; $COOCH_3$; R=H, CH_3, C_2H_5; R′=CH_3; C_2H_5, *изо*-C_3H_7.

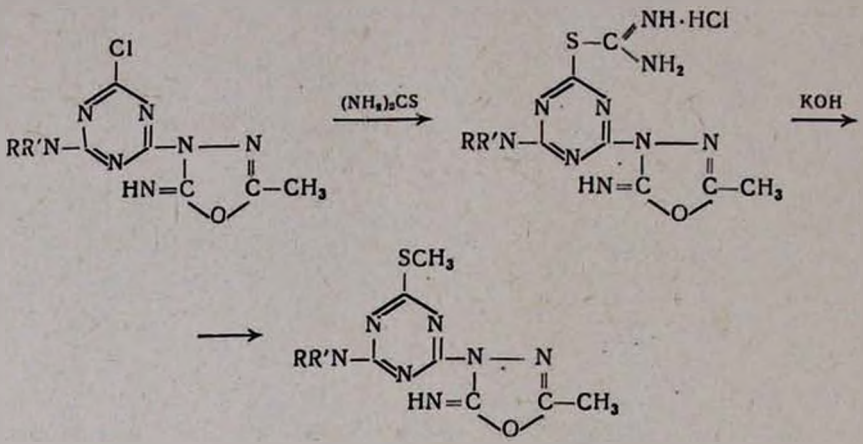
При цианировании солей I йодцианом вместо цианогидразино-*симм*-триазинов образуются продукты их внутримолекулярной циклизации — 2-хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′имино-5′-метил-$\Delta^{4,5}$-1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-*симм*-триазины



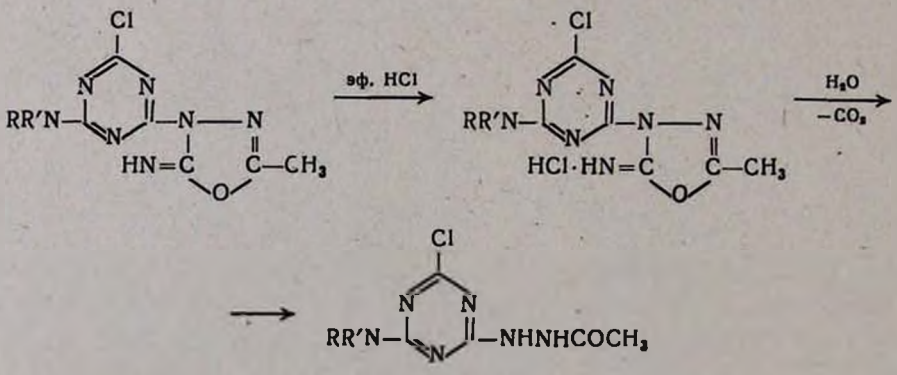


X=Cl, SCH_3; R=H, CH_3; R'=CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7

Те же 2-метилтиопроизводные получены также по схеме



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии. Полученные оксадиазолил-*симм*-триазины по месту экзоциклической иминной группы дают соответствующие гидрохлориды, расщепляющиеся в воде до исходных гидразино-*симм*-триазинов.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре ИК-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, система растворителей — ацетон—вода (98:2), проявитель—2% $AgNO_3$ + 0,4% бромфенолового синего в УФ системе.

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[α-бром-β-ацетилгидразино]-симм-триазины. К раствору 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)-6-[α-калий-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазина в 20 *мл* воды при охлаждении ледяной водой добавляют 10 *г* измельченного льда и при энергичном перемешивании 0,01 моля брома, перемешивают 10—15 мин. и быстро отсасывают, промывают водой, высушивают в эксикаторе над едким натром (табл. 1).

Таблица 1

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6[-α-бром-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазины

R	R′	Т. разл., °C	Выход, %	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	Br	N	Cl	Br
H	CH_3	148—150	83	0,60	28,80	13,39	25,80	28,42	12,13	27,03
H	C_2H_5	150—152	82	0,72	27,60	11,30	25,40	27,14	11,13	25,84
CH_3	CH_3	123—124	81	0,70	26,80	11,40	26,30	27,14	11,13	25,84
C_2H_5	C_2H_5	71—72	85	0,65	24,50	10,22	24,01	24,86	10,51	23,70
H	*изо*-C_3H_7	98—99	80	0,56	25,66	10,45	25,00	25,96	10,97	24,72

2-Хлор-4-алкиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-симм-триазины. К раствору 0,01 моля гидрата окиси калия в 0,6 *мл* воды приливают 5—6 *мл* ацетона и 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-[-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем перегоняют ацетон и осадок растворяют в 10 *мл* воды и при —5° добавляют 0,011 моля хлоругольного эфира. Снова перемешивают при комнатной температуре, образовавшиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси бензол—октан (1 : 1). ИК спектр ν, *см*$^{-1}$: $C{=}N_{экз}$ 1670, $C\langle^{O}_{O}$ 1750.

Получены: 2-хлор-4-этиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазин, т. разл. 81—82°, выход 74%. Найдено %: N 29,30; Cl 12,00. $C_9H_{13}N_6ClO_3$. Вычислено %: N 29,1; Cl 12,3.

2-Хлор-4-изопропиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазин, т. разл. 64—65°, выход 70%. Найдено %: N 27,3; Cl 11,46. $C_{10}H_{15}N_6ClO_3$. Вычислено %: N 27; Cl 11,7.

2-Метилтио-4-алкиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-симм-триазины. К раствору 0,76 *г* (0,01 моля) тиомочевины в 10 *мл* абс. ацетона добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазина. Смесь нагревают на водяной бане 3 часа, затем перегоняют ацетон и добавляют 1,2 *г* (0,02 моля) 2% водного раствора едкого кали. При перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, охлаждают до комнатной температуры и прика-

пывают 2,52 *г* (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 50 *мл* воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают.

Получены: 2-метилтио-4-этиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазин, т. разл. 102—103°, выход 60%. Найдено %: N 28,20; S 11,00. $C_{10}H_{16}N_6SO_3$. Вычислено %: N 28,00; S 10,7.

2-Метилтио-4-изопропиламино-6-[α-карбметокси-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазин, т. разл. 78—79°, выход 65%. Найдено %: N 27,70; S 10,80. $C_{11}H_{18}N_6SO_3$. Вычислено %: N 26,7; S 10,19.

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ *-1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-симм-триазины.* К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[α-калий-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазина в 15—20 *мл* воды прибавляют 1,53 *г* (0,01 моля) йодциана. Смесь перемешивают 1 час при —5°, затем 1 час при комнатной температуре. Выпавший осадок отсасывают, промывают водой и сушат. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: $C{=}N_{экз}$ 1670, $C{=}N_{сопр}$ 1580, $C{=}N_{пятич}$ 1630.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-5′-метил-$\Delta^{4',5'}$-1′,3′,4′-оксадиазолия-3′]-*симм*-триазины

X	R	R′	Т. разл., °C	Выход, %	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	H	CH_3	247—248	53	0,54	40,11	15,55	—	40,58	14,8	—
Cl	CH_3	CH_3	193—195	60	0,58	37,95	14,00	—	38,35	13,8	—
Cl	H	C_2H_5	209—212	79	0,64	37,90	14,40	—	38,35	13,8	—
Cl	C_2H_5	C_2H_5	170—171	70	0,74	34,45	13,00	—	34,50	17,50	—
SCH_3	H	C_2H_5	179—180	63	0,56	36,56	—	11,97	36,70	—	12,00
SCH_3	H	*изо*-C_3H_7	110—112	60	0,24	34,4	—	12,0	34,8	—	11,3

2-Хлор-4-изопропиламино-6-[2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ *-1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-симм-триазин.* К раствору 0,8 *г* (0,011 моля) едкого кали в 0,6 *мл* воды при перемешивании прибавляют 5—6 *мл* ацетона и 2,7 *г* (0,01 моля) 2-хлор-4-изопропиламино-6-[β-ацетилгидразино]-*симм*-триазина. Продолжают перемешивание в течение 2 час. при комнатной температуре. К смеси прибавляют 1,53 *г* (0,01 моля) йодциана. Далее реакцию проводят как описано в предыдущем опыте. Получен 2-хлор-4-изопропиламино-6-[2′-имино-5′-метил-$\Delta^{4',5'}$-1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-*симм*-триазин, т. разл. 70—72°, выход 5%. Найдено %: N 36,50; Cl 13,13. $C_9H_{12}N_7ClO$. Вычислено %: N 36,70; Cl 12,00. R_f 0,60.

Хлористый S-4-[(2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ *- 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′)-алкиламино-симм-триазинил-2′]тиуроний.* К раствору 0,76 *г* (0,01 моля) тиомочевины в 10 *мл* абс. ацетона добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-[2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ - 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-*симм*-триазина. Смесь нагревают на водяной бане 3 часа. Выделившийся осадок отсасывают и промывают сухим ацетоном. Получены: хлористый S-4-[2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ - 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′)этиламино-5-*симм*-триазинил-2′]тиуроний, т. разл. 179—180°. Найдено %: N 38,20; Cl 10,6; S 10,00. $C_9H_{15}N_9SOCl$. Вычислено %: N 38,00; Cl 10,7; S 9,6.

Хлористый S-4-[2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ - 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′)-изопропиламино-*симм*-триазинил-2′]тиуроний, т. разл. 136—137°. Найдено %: N 36,6; Cl 10,3; S 9,00. $C_{10}H_{17}N_9SOCl$. Вычислено %: N 36,4; Cl 10,9; S 9,2.

2-Метилтио-4-алкиламино-6-[(2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ *- 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′)]-симм-триазины.* а) 0,01моля 4-[(2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ - 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′)алкиламино-*сим*-триазинил-2′]тиурония и 1,2 *г* (0,02 моля) 20% водного раствора едкого кали при перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 2,52 *г* (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 100 *мл* холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают.

б) К раствору, приготовленному из 0,11 моля гидрата окиси калия и 0,6 *мл* воды, прибавляют 5—6 *мл* ацетона и 0,01 моля 2-метилтио-4-алкиламино-6-β-ацетилгидразино-*симм*-триазина. Перемешивают при комнатной температуре 2 часа. Отфильтровывают при —5°, прибавляют 10 *мл* воды и 0,01 моля йодциана. Смесь перемешивают при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и промывают водой.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Гидрохлориды 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[(2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ *- 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-симм-триазинов.* К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[(2′-имино-5′-метил - $\Delta^{4',5'}$ - 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-*симм*-триазина в 20 *мл* ацетона добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 3).

Гидролиз гидрохлоридов 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[(2′-имино-5-метил- $\Delta^{4',5'}$ *- 1′,3′4′-оксадиазолил-3′)]-симм-триазинов.* К 10—15 *мл* воды прибавляют 0,01 моля гидрохлорида 2-хлор-4-алкил(диалкил)-амино-6-[-2′-имино-5′-метил- $\Delta^{4',5'}$ - 1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-*симм*-триазина. Смесь оставляют на ночь или кипятят 2—3 мин. Остаток отфильтровывают.

Таблица 3

Гидрохлориды 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-5′-метил-$-\Delta^{4',5'}$-1′,3′,4′-оксадиазолил-3′]-*симм*-триазинов

R	R′	Т. разл., °С	Выход, %	Анализ, % Cl⁻	
				найдено	вычислено
H	CH_3	275—176	100	12,5	12,7
CH_3	CH_3	183—185	100	11,6	12,1
H	C_2H_5	235—236	90	11,8	12,1
C_2H_5	C_2H_5	230—232	90	11,6	11,1
H	*изо*-C_3H_7	244—245	92	12,0	11,6

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

I. ԿԱԼԻՈՒՄՀԻԴՐԱԶԻՆԱ–ՍԻՄՄ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ, ԿԱՐԲՄԵԹՕՔՍԻԼԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՑԻԱՆԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է N-կալիումհիդրազինա-սիմմ-տրիազինների փոխազդեցությունը բրոմի, քլորածխաթթվի էսթերի և յոդցիանի հետ։ Ցույց է տրվել, որ արդյունքում գոյանում են համապատասխանաբար N-բրոմ(կարբմեթօքսի)հիդրազինա-սիմմ-տրիազիններ և տեղակալված օքսադիազոլիլ-սիմմ-տրիազիններ։

SYNTHESIS OF PESTICIDES

I. BROMINATION, CARBOMETHOXYLATION AND CYANIDATION OF N-POTASSIUM-HYDRAZINO-*s*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

The interaction of N-potassium-hydrazino-*s*-triazines with bromine, methyl chloroformate and cyanogen iodide has been investigated. It was shown that N-bromo(carbomethoxy)-hydrazino-*s* triazines and oxadiazolyl-*s*-triazines are formed, correspondingly.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, И. Х. Хачатрян,* Арм. хим. ж., 25, 614 (1972).
2. *В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян,* Авт. свид. № 521276, Бюлл. изобр., 26, 1976 г.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 542.91+632.938

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

II. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАЛИЙГИДРАЗИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ С ХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОМ, α, β-ДИХЛОРПРОПИОНИТРИЛОМ И УРОТРОПИНОВОЙ СОЛЬЮ ПОСЛЕДНЕГО

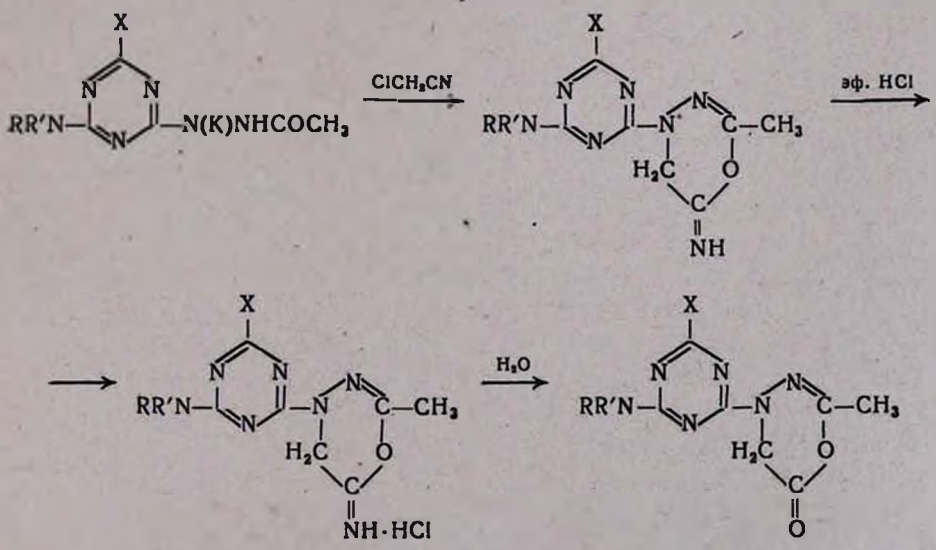
В. В. ДОВЛАТЯН, Р. А. ГЕВОРКЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 V 1977

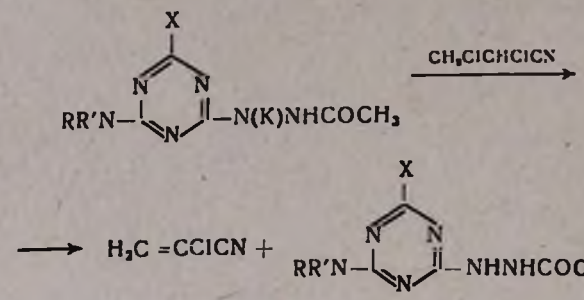
Показано, что N-калийгидразино-*симм*-триазины с хлорацетонитрилом образуют замещенные оксадиазинил-*симм*-триазины, а с α,β-дихлорпропионитрилом—α-хлоракрилонитрил и исходные гидразино-*симм*-триазины.
Табл. 2.

Цианирование калийгидразино-*симм*-триазинов йодцианом, как было установлено ранее, вместо цианпроизводных приводит к оксадиазолил-*симм*-триазинам. В продолжение исследований в этом направлении нами найдено, что указанные соли под действием хлорацетонитрила образуют не продукты цианметилирования, а гидрохлориды оксадиазинил-*симм*-триазинов, которые, расщепляясь в воде, переходят в соответствующие оксопроизводные с сохранением оксадиазинового цикла.

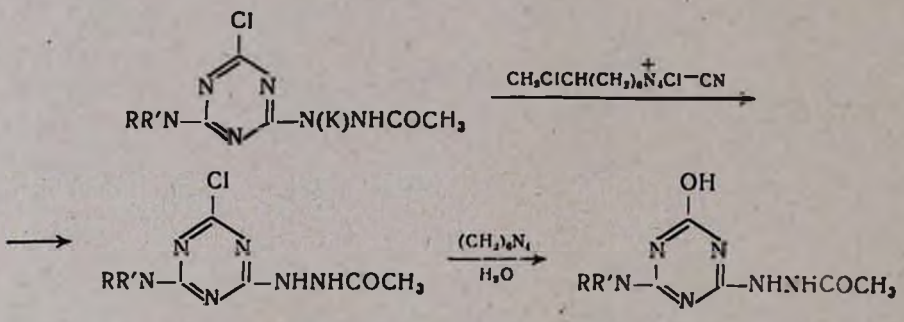


R=H; CH_3; R′=CH_3. C_2H_5. *изо*-C_3H_7; X=Cl, SCH_3.

В аналогичных условиях α,β-дихлорпропионитрил подвергается в основном дегидрохлорированию с образованием α-хлоракрилонитрила и исходных гидразино-*симм*-триазинов.



С целью облегчения конденсации N-калийгидразино-*симм*-триазинов, содержащих во втором положении гетероцикла атом хлора, с α,β-дихлорпропионитрилом, последний был введен в реакцию в виде уротропиновой соли. Однако при этом в качестве конечных продуктов реакции были выделены 2-оксо-4-алкиламино-6-β-ацетилгидразино-*симм*-триазины, являющиеся, по-видимому, результатом следующих, последовательно протекающих реакций:



R=H, CH_3; R′=CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *изо*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9

Отдельными опытами доказано, что хлор-*симм*-триазины при мягких условиях гидролиза—действии водного раствора уротропина при комнатной температуре, переходят в окси-*симм*-триазины.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на спектрометре ИК-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II ст. активности, система растворителей—ацетон—гексан (30:70), проявитель—2% $AgNO_3$+0,4% бромфеноловый синий в УФ системе.

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-6′-метил- $\Delta^{5',6'}$ *- 1′,4′,5′-оксадиазинил-4′]-симм-триазин.* К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-(α-калий-β-ацетилгидразино)-*симм*-триазина в 10 *мл* ДМФА прибавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Смесь перемешивают

при комнатной температуре 3 часа и оставляют на ночь, затем приливают 10—20 *мл* воды. Выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из бензол—гексана (1:2). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: $C{=}N_{экз}$ 1670, $C{=}N_{сопр}$ 1580, $C{=}N_{цикл}$ 1630.

Физико-химические константы приведены в табл. 1.

Гидрохлориды 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-(2′-имино-6′-метил-$\Delta^{5',6'}$*-1′,4′,5′-оксадиазинил-4′]-симм-триазинов.* К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-6′-метил-$\Delta^{5',6'}$-1′,4′,5′-оксадиазинил-4′]-*симм*-триазина в 15—20 *мл* ацетона добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают выпавшие кристаллы.

Гидролиз гидрохлорида 2-хлор-4-диметиламино-6-[2′-имино-6′-метил-$\Delta^{5',6'}$*-1′,4′,5′-оксадиазинил-4′]-симм триазина.* 0,001 моля гидрохлорида 2-хлор-4-диметиламино-6-[2′-имино-6′-метил-$\Delta^{5',6'}$-1′,4′,5′-оксадиазинил-4′]-*симм*-триазина растворяют в 6 *мл* воды и оставляют при комнатной температуре 3—4-часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают, получают с количественным выходом 2-хлор-4-диметиламино-6-[2′-оксо-6′-метил-$\Delta^{5',6'}$-1′,4′,5′-оксадиазинил-4′)-*симм*-триазин с т. пл. 260—262°. Найдено %: N 29,78; Cl 13,63. $C_9H_{11}N_6ClO_2$. Вычислено %: N 31,03; Cl 13,1. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: C=O 1620.

Таблица 1

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2′-имино-6′-метил-$\Delta^{5',6'}$-1,4,5′-оксадиазинил-4′]-*симм*-триазины

X	R	R′	Т. разл., °C	Выход, %	κ_f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	H	CH_3	188—190	72	0,69	38,8	14,00	—	38,14	13,8	—
Cl	CH_3	CH_3	170—171	70	0,48	35,95	12,77	—	36,3	13,1	—
Cl	H	C_2H_5	189—190	75	0,82	35,8	13,60	—	36,3	13,1	—
Cl	C_2H_5	C_2H_5	160—162	65	0,61	33,7	12,00	—	33,3	11,8	—
Cl	H	*изо*-C_3H_7	135—136	75	0,92	34,25	12,00	—	34,6	12,2	—
SCH_3	H	C_2H_5	90—92	71	0,85	34,00	—	11,00	34,4	—	11,3
SCH_3	H	*изо*-C_3H_7	88—90	60	0,75	32,50	—	10,55	33,0	—	10,8

2-Окси-4-алкил(диалкил)амино-6-[β-ацетилгидразино]-симм-триазины. К 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[α-калий-β-ацетилгидразино]-*симм*-триазина в 10 *мл* воды при 0—(—5)° прибавляют 0,01 моля уротропиновой соли α,β-дихлорпропионитрила. Смесь перемешивают при комнатной темпертуре 1 час и выпавший осадок отфильтровывают. Физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

1-Окси-4-аллил(диалкил)амино-6-β ацетилгидразино-*симм*-триазины

R	R′	Т. разл., °С	Выход, %	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	C	H	N	C	H
H	CH_3	255—256	92	0,24	42,60	35,58	5,00	42,40	36,30	5,05
CH_3	CH_3	235—236	95	0,60	40,10	39,90	6,15	39,60	39,60	6,60
H	C_2H_5	243—245	90	0,40	39,30	40,20	6,90	39,60	39,60	6,50
H	*изо*-C_3H_7	238—240	95	0,71	36,60	43,10	6,00	37,10	42,50	6,20
H	*изо*-C_4H_9	248—249	90	0,70	35,50	44,80	7,20	35,00	45,00	6,60
H	*трет*-C_4H_9	258—260	85	0,42	35,85	45,50	6,90	35,00	45,00	6,60

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

II. ԿԱԼԻՈՒՄՀԻԴՐԱԶԻՆԱ–սիմ–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՔԼՈՐԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ, α,β–ԴԻՔԼՈՐՊՐՈՊԻՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ՎԵՐՋԻՆԻ ՈՒՐՈՏՐՈՊԻՆԱՅԻՆ ԱՂԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ N-*կալիումհիդրազինա-սիմմ-տրիազինները քլորացետոնիտրիլի հետ առաջացնում են տեղակալված օքսադիազինիլ-սիմմ-տրիազիններ, իսկ* α,β-*դիքլորպրոպիոնիտրիլի հետ* α-*քլորակրիլոնիտրիլ և ելանյութ՝ հիդրազինա-սիմմ-տրիազիններ։*

SYNTHESIS OF PESTICIDES

II. INVESTIGATION OF POTASSIUM-HYDRAZINO-*s*-TRIAZINE INTERACTION WITH CHLOROACETONITRILE, α,β-DICHLOROPROPIONITRILE AND ITS UROTROPINE SALT

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

It has been shown that N-potassium hydrazino-*s*-triazines when treated with chloroacetonitrile produce substituted oxadiazinyl-*s*-triazines, while with α,β-dichloropropionitrile they give α-chloroacrylonitrile and the starting hydrazino-*s*-triazines.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. БРОМИСТЫЕ СОЛИ ТРИАЛКИЛ(3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

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

Поступило 1 VII 1977

Взаимодействием третичных аминов, содержащих γ-хлоркротильную группу, с высшими алкилбромидами синтезирован ряд четвертичных аммониевых соединений (ЧАС).

Показано, что 1,3-дихлор-2-бутен может служить сырьем для получения поверхностно-активных ЧАС с выраженной бактерицидной активностью по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам. Установлено, что введение γ-хлоркротильной группы в состав соли усиливает ее бактерицидное действие.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 6.

Согласно литературным данным [1], ЧАС общей формулы $[RN(R_1R_2R_3)]^+X^-$ обнаруживают высокую бактерицидную активность при наличии у атома азота цепи, содержащей C_8—C_{18} углеродных атомов, обеспечивающей поверхностную активность. Высокое бактерицидное свойство ЧАС в сочетании с хорошей растворимостью в воде, моющим и антикоррозийным действием, нетоксичностью и отсутствием запаха делают их пригодными для применения в различных отраслях народного хозяйства [2—4].

В опубликованных работах в качестве исходных продуктов для получения ЧАС с бактерицидной активностью преимущественно использовались амины, содержащие алкильные, арильные, алкоксильные и другие группы; амины, содержащие хлорвинильную группу, почти не изучены.

С целью выяснения возможности получения ненасыщенных ЧАС, обладающих бактерицидным действием, интересно было синтезировать малоизученные в литературе ЧАС, в молекуле которых имеется по крайней мере одна галоидсодержащая непредельная группа. В качестве исходных третичных аминов нами использованы описанные в литературе амины с γ-хлоркротильным радикалом, для синтеза кото-

рых применялся доступный 1,3-дихлор-2-бутен [5]—побочный продукт производства хлоропрена.

$$CH_3CCl{=}CHCH_2Cl + HNR_2 \longrightarrow CH_3CCl{=}CHCH_2NR_2$$

$R = CH_3,\ C_2H_5,\ R_1 = (CH_2)_5.$

$$CH_3CCl{=}CHCH_2NR_2 + R'Br \longrightarrow \left[CH_3CCl{=}CHCH_2\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}R'\right]^+ Br^-$$

$R' = C_8H_{17},\ C_9H_{19},\ C_{10}H_{21}.$

Константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Константы полученных соединений общей формулы $[R_2R'NCH_2CH{=}CClCH_3]^+ Br^-$

Соединение	R_2	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %		Поверхностное натяжение водных р-ров. *дин/см*, 20°С	
					N	Br	N	Br	0,5%-ного	1%-ного
I	$(CH_3)_2$	C_8H_{17}	89	—*	4,12 4,28	24,48	4,29	24,50	57,16	49,37
II	$(C_2H_5)_2$	C_8H_{17}	79	71—72	3,80 4,01	22,40	3,95	22,56	54,56	44,17
III	$(CH_2)_5$	C_8H_{17}	77	112—113	3,71 3,96	21,60	3,82	21,83	57,16	44,17
IV	$(CH_3)_2$	C_9H_{19}	69	—*	4,30 4,44	23,76	4,11	23,49	37,96	28,47
V	$(C_2H_5)_2$	C_9H_{19}	56	75—76	3,42 3,67	21,36	3,80	21,71	53,00	41,57
VI	$(CH_2)_5$	C_9H_{19}	57	82—83	3,30 4,03	21,36	3,68	21,02	44,17	33,78
VII	$(CH_3)_2$	$C_{10}H_{21}$	92	—*	3,86 4,10	22,64	3,95	22,57	28,07	26,45
VIII	$(C_2H_5)_2$	$C_{10}H_{21}$	70	86—87	3,67 4,10	21,20	3,66	20,92	34,39	32,27
IX	$(CH_2)_5$	$C_{10}H_{21}$	70	107—108	3,56 3,76	20,00	3,55	20,28	31,92	30,63

* Воскообразные вещества.

Поверхностное натяжение водных растворов синтезированных ЧАС определяли методом Ребиндера [6] в термостате при 20±0,05°. Результаты, приведенные в таблице, показывают, что наименьшим значением величины поверхностного натяжения обладают водные растворы солей VII—IX, содержащие децильную группу. Зависимость поверхностного натяжения последних от концентрации показана на рисунке. Изучалась также зависимость величины поверхностного натяжения 0,25—1% растворов от температуры в интервале 13—60°, при этом значительных изменений не наблюдалось.

Исследования по изучению бактерицидного действия синтезированных солей показали, что все они являются эффективными по отношению как к грамположительным (золотистый стафилококк), так и к грамотрицательным (кишечная палочка) микроорганизмам*.

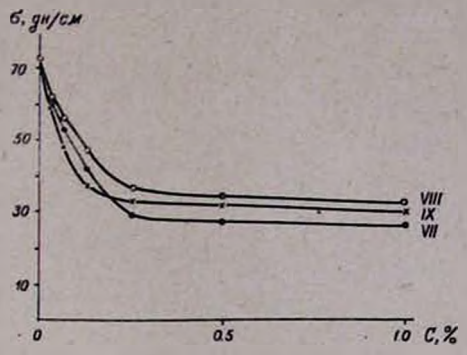


Рис. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов солей VII—IX от концентрации. Т=20°.

С целью определения влияния γ-хлоркротильной группы на бактерицидную активность был синтезирован аналог соли IX с бутильным радикалом вместо 3-хлор-2-бутенильного. Оказалось, что соль IX проявляет более сильное бактерицидное действие, чем бутильный аналог.

Экспериментальная часть

Бромистые соли триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония. Смесь 0,1 моля высшего бромистого алкила, 0,1 моля диалкил-3-хлор-2-бутениламина в 50 *мл* метанола перемешивали в течение 30 час. при нагревании на кипящей водяной бане. После удаления растворителя образовавшуюся четвертичную соль растворяли в дистиллированной воде и водный раствор несколько раз промывали эфиром. Затем водный раствор выпаривали и соль высушивали в эксикаторе. Полученные соли представляют собой гигроскопичные твердые или воскообразные вещества (I, IV, VII).

---

* Исследования по изучению бактерицидного действия синтезированных солей проводятся в секторе санитарии и гигиены молочного оборудования проблемной лаборатории молочного дела Ереванского зооветеринарного института.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

I. ՏՐԻԱԼԿԻԼ(3–ՔԼՈՐ–2–ԲՈՒՏԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴՆԵՐ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

γ-Քլորկրոտիլ խումբ պարունակող երրորդային ամինների և բարձր ալկիլբրոմիդների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են մի շարք չորրորդային ամոնիումային միացություններ (ՉԱՄ)։

Յույց է տրված, որ 1,3-դիքլոր-2-բուտենը կարող է ելանյութ հանդիսանալ մակերեսային ակտիվ ՉԱՄ ստացման համար, որոնք օժտված են բակտերիցիդ ակտիվությամբ, ինչպես գրամդրական, այնպես էլ գրամբացասական միկրոօրգանիզմների նկատմամբ։

Հաստատված է, որ γ-քլորկրոտիլ խմբի մուտքը աղի բաղադրության մեջ ուժեղացնում է նրա բակտերիցիդ ազդեցությունը։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED SURFACE-ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS

I. TRIALKYL(3-CHLORO-2-BUTENYL)AMMONIUM BROMIDES

A. V. BABAKHANIAN, V. H. BABAYAN and A. T. BABAYAN

Several quaternary ammonium compounds (QAC) have been synthesized by the interaction of tertiary amines containing γ-chlorocrotyl groups with the higher alkyl bromides.

It was shown that 1,3-dichloro-2-buten may be used as a starting compound for the preparation of surface-active QAC with expressed bactericide activity as regards to gram positive as well as to gram negative microorganisms. It was established that the introduction of a γ-chlorocrotyl group in the composition of the salt increases its bactericide action.

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. Domagk*, Deut. Med. Wochschr., 61, 829 (1935).
2. *Ф. В. Неволин*, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 183.
3. *В. В. Молочников, Л. Н. Туман*, Современные моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности. Обзорная информация. Цельномолочная промыш. № 7, ЦНИИИТЭИМЯСМОЛПРОМ, М., 1976, стр. 33.
4. *А. И. Гершенович*, ЖВХО, 11, 369 (1966).
5. *А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян*, ДАН Арм.ССР, 9, 105 (1948).
6. *К. Ф. Жигач, П. А. Ребиндер*, ЖФХ, 13, 94 (1939).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXX, № 10, 1977

УДК 678.02

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С АЛЬДЕГИДАМИ

Э. Б. САФАРЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 7 XII 1976

Взаимодействие гидролизованного полидиаллилцианамида (ПДАЦ) с альдегидами изучалось в водной и спиртовой средах в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Выяснилось, что в первом случае альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, масляный альдегид) вступают в реакцию конденсации с аминогруппами и в результате получаются нерастворимые продукты. В среде метанола в выбранных условиях только формальдегид частично реагирует с гидролизованным ПДАЦ.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Ранее было показано [1, 2], что гидролизом ПДАЦ в кислой среде получается циклический полидиаллиламин (ПДАА). Дальнейшие наши исследования показали, что при гидролизе ПДАЦ цианпиперидиновые группы почти полностью гидролизуются до аминогруппы и лишь небольшая часть из них остается на стадии амида. В результате образуется ПДАА, состоящий в основном из кватернизованных хлористым водородом пиперидиновых звеньев (ГХ·ПДАА) и небольшого числа (~20%) амидных групп.

Для выяснения состава и структуры модифицированных поливинилацеталей, полученных нами ацеталированием модифицированного поливинилового спирта (МПВС) [2], стало необходимым изучить взаимодействие ПДАА с различными альдегидами.

Исследования проводились в среде воды и метилового спирта. Объектом исследования являлся ГХ·ПДАА с содержанием 12,5% азота. Процесс проведен в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Количества подаваемых альдегидов и температурный режим процесса идентичны с условиями ацеталирования МПВС. Результаты исследований приведены в таблице.

В водной среде при добавлении альдегидов происходит бурная реакция и через несколько минут наблюдается выпадение осадка. Далее процесс идет в гетерогенной среде. Полимеры, отделяющиеся фильтрацией, представляют собой порошки беловато-кремового цвета,

растворяющиеся только в муравьиной, серной, горячей уксусной кислотах, образуя соответствующие соли.

Таблица

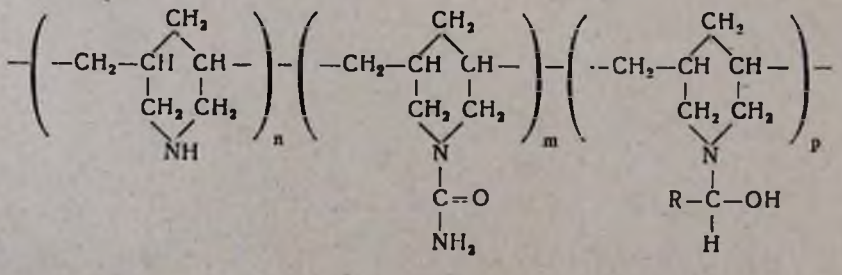
Наименование реагентов	Водная среда катализатор—1,5%, продолж.—6 час.					Метанольная среда катализатор — 1,0%, продолж. — 12 час.	
	азот, %	содержание альдегидных групп, %	степень превращения* по азоту	степень превращения* по альдегид. группам	растворимость продукта	азот, %	растворимость продукта
ГХ. ПДАА + формальдегид	15,0	12,0	83,7	87,0	Все образцы растворяются в кислотах	12,8	Растворяется в кислотах. Не растворяется в метаноле, этаноле, воде
ГХ. ПДАА + ацетальдегид	14,0	15,0	70,2	74,4		12,6	Растворяются в метаноле, этаноле, воде
ГХ. ПДАА + масляный альдегид	12,9	21,0	62,5	66,6		12,6	

* Небольшое расхождение степени превращения аминогрупп, определенное по азоту и альдегидным группам, по-видимому, следует объяснить погрешностями аналитических данных.

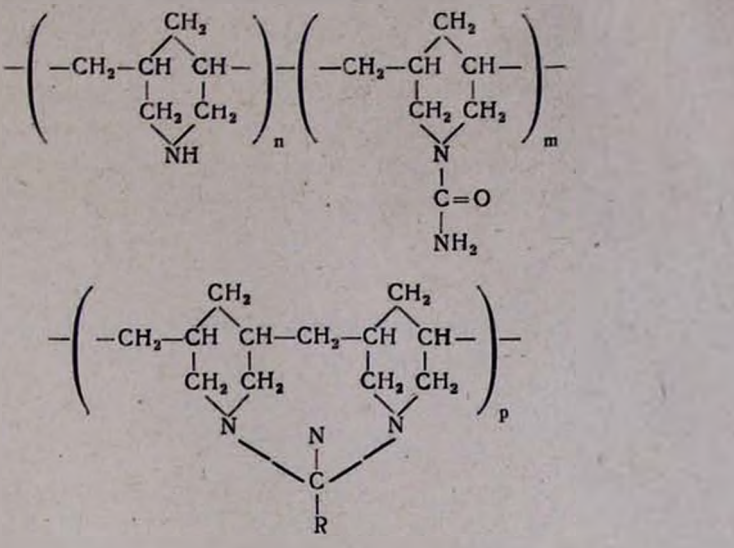
В метанольной среде выпарения осадка не происходит в течение всего процесса. В данном случае полимеры выделены осаждением в ацетоне. Аналогично исходным ПДАА, продукты взаимодействия с ацетальдегидом и масляным альдегидом растворимы в спиртах и воде. Исключение составляет продукт взаимодействия с формальдегидом, растворяющийся только в кислотах. Выяснилось, что в условиях эксперимента формальдегид частично вступает в реакцию с аминогруппами.

При взаимодействии ПДАА с альдегидами возможны следующие реакции: а) присоединения, б) внутримолекулярной конденсации, в) межмолекулярной конденсации.

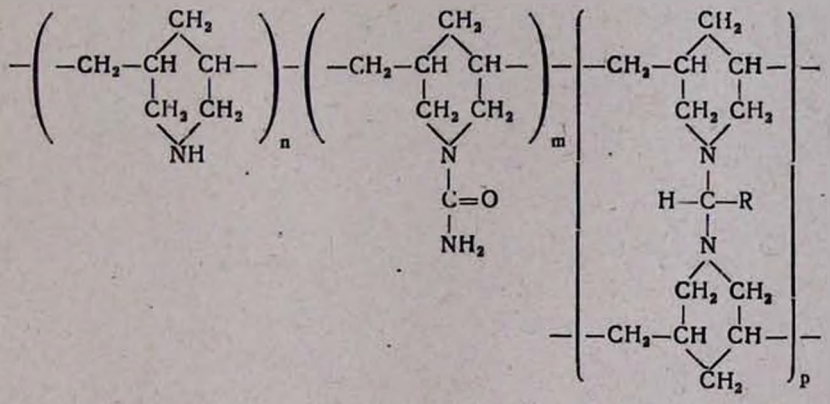
а) продукт присоединения



б) продукт внутримолекулярной конденсации



в) продукт межмолекулярной конденсации



R=H, CH_3, C_3H_7. Соотношение n:m:p зависит от степени превращения. В условиях эксперимента взаимодействие альдегидов с амидными группами мало вероятно.

В случае протекания реакций присоединения должно произойти уменьшение содержания азота в продуктах реакции. Однако, согласно экспериментальным данным, независимо от типа альдегидов этого не наблюдается. Содержание азота в продуктах реакции остается постоянным (метанольная среда) или увеличивается (водная среда), что указывает на вероятность реакции конденсации.

Однако по этим данным невозможно установить, имеет ли место межмолекулярная или внутримолекулярная конденсация.

Ввиду неустойчивости 8-членных циклов, образующихся при внутримолекулярной конденсации, а также нерастворимости получен-

ных продуктов в обычных растворителях можно предположить, что при взаимодействии ПДАА с альдегидами в водной среде в основном имеет место реакция межмолекулярной конденсации. В среде метанола при выбранных условиях ПДАА практически не реагирует с ацетальдегидом и масляным альдегидом (содержание азота как в исходном ГХ.ПДАА, так и в продуктах реакции равно 12,5—12,6%), ИК спектры идентичны, как исходный, так и полученные продукты растворимы.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ–ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՑ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄՆԵՐ

III. ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈԼԻԶՎԱԾ ՊՈԼԻԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԵՏ

Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Հ. Դ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիդրոլիզված պոլիդիալիլցիանամիդի փոխազդեցությունը ալդեհիդների հետ ջրային և սպիրտային միջավայրում աղաթթվի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ։ Պարզված է, որ առաջին դեպքում ալդեհիդները (ֆորմալդեհիդ, ացետալդեհիդ, կարագալդեհիդ) բուռն կերպով փոխազդում են ամինոխմբերի հետ, առաջացնելով անլուծելի պրոդուկտներ։ Մեթանոլի միջավայրում ընտրված պայմաններում միայն ֆորմալդեհիդն է մասամբ մտնում ռեակցիայի մեջ, առաջացնելով անլուծելի պրոդուկտ։

THE POLYMERIC TRANSFORMATIONS OF VINYLACETATE-DIALLYL CYANAMIDE COPOLYMERS

III. INTERACTION OF ALDEHYDES WITH HYDROLIZED POLYDIALLYL CYANAMIDE

E. B. SAFARIAN and H. G. SAYADIAN

The interaction of hydrolized polydiallyl cyanamide with aldehydes in an aquous and alcoholic medium in the presence of hydrochloric acid has been investigated.

It has been shown that in the first case aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, butylaldehyde) interact vigourously with amino groups forming insoluble products, while in the second case only formaldehyde does partially.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян,* ВМС, 6, 854 (1963).
2. *Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, А. Г. Саядян,* Арм. хим. ж., 28, 836 (1975).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.824+547.821.2

АМИНОКЕТОНЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

4-АМИНО-3(2′-ПИРИДИЛАМИНО)БУТАН-2-ОНЫ

Ж. Г. АКОПЯН и Г. Л. ПАПАЯН

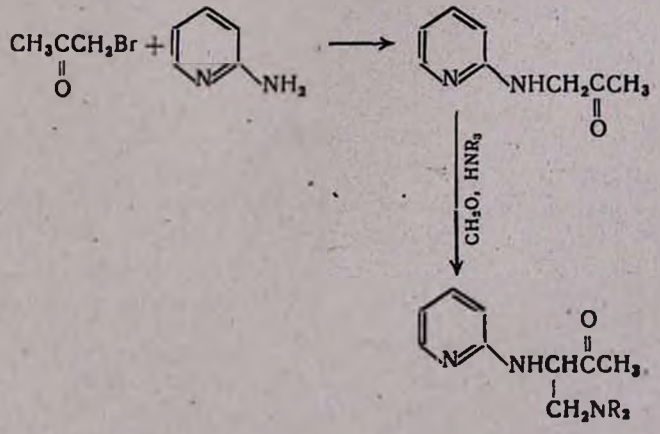
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 V 1977

По литературным данным [1], в ароматических аминокетонах реакция аминометилирования протекает за счет метильной группы с образованием производных β-аминокетонов.

Нами установлено, что в 2-пиридиламинокетоне аминометильная группа вступает не в метильную, а в метиленовую группу с образованием 4-амино-3(2-пиридиламино)бутан-2-она. В ПМР спектре имеется сигнал протонов метильной группы 2,8 м. д.

Аминокетоны подобного строения могут представить биологический интерес т. к. в молекуле одновременно сочетаются как α-, так и β-аминокетонные группировки.



Диаминокетоны охарактеризованы в виде их гидрохлоридов. Биологическое изучение соединений показало, что они в концентрации 0,05 *мкмоль/мл* не оказывают симпатомиметического действия.

Гидрохлорид обладает умеренным адренолитическим, а гидробромид—умеренным адреномиметическим действием.

Установлено также, что соединения не предупреждают аритмии сердца и не оказывают заметного влияния на артериальное давление.

Экспериментальная часть

Гидробромид-2-пиридиламиноацетона. К раствору 4,7 *г* (0,5 моля) 2-аминопиридина в 150 *мл* абс. эфира прибавляют 6,85 *г* (0,05 моля) бромацетона в 20 *мл* абс. эфира и смесь оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Выделившийся гидробромид аминокетона отфильтровывают, промывают абс. эфиром и высушивают в эксикаторе. Выход 6,6 *г* (57,3%), т. пл. выше 300°. Найдено %: C 41,81; H 5,09; N 12,06; Br 34,88. $C_8H_{11}ON_2Br$. Вычислено %: C 41.55; H 4,76; N 12,12; Br 34,63.

Индивидуальность полученных продуктов проверена ТСХ (Al_2O_3, II ст. активности), R_f 0,77, ацетон—гептан—этанол (10:10:5), проявление—парами йода. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: C=O 1600.

Таблица

Гидрохлориды 4-амино-3(2′-пиридиламино)бутан-2-она

R	Выход, %	R_f	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид		
									т. пл., °C	Cl, %	
			C	H	N	C	H	N		найдено	вычислено
CH_3	72,5	0,72	53,83	7,54	16,86	54,20	7,39	17,24	32—34	14,67	14,57
C_2H_5	65,3	0,74	50,24	7,35	14,03	50,64	7,46	13,63	40—42	22,96	23,05
C_4H_8O	78,1	0,70	48,00	6,91	13,50	48,44	6,52	13,04	64—66	22,06	22,04

Дихлоргидрат 4-пиперидил-3 (2′-пиридиламино)бутан-2-она. Смесь 2,3 *г* (0,01 моля) гидробромида 2-пиридиламиноацетона, 0,85 *г* (0,01 моля) пиперидина, 50 *мл* безводного спирта нагревают 5 мин. на водяной бане, затем добавляют 0,3 *г* (0,01 моля) порошкообразного параформальдегида и продолжают нагревание еще 10—12 час. После удаления спирта остаток растворяют в абс. спирте и осаждают гептаном. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Гидробромид 4-пиперидил-3(2′-пиридиламино)бутан-2-она растворяют в минимальном количестве воды, подщелачивают едким натром, экстрагируют эфиром и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток растворяют в абс. спирте, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода и осаждают абс. эфиром. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход гидрохлорида 2,4 *г* (77,4%), т. пл. 244—246°. Найдено %: C 52.10; H 7,46;

N 13,53; Cl 22,00. $C_{14}H_{23}ON_3Cl_2$. Вычислено %: C 52,50; H 7,18; N 13,12; Cl 22,18. ТСХ ацетон—гептан—этанол (10:10:1,25), R_f 0,76 (табл.). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: C=O 1660. ПМР спектр: δ (D_2O) 2,8 (3H синглет CH_3CO).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stefanescu*, Paul, Rev. Chim. (Rom.), 19, 639 (1968); [C. A., 70, 114926q (1969)].

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 547.288.3

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ α,α-ДИФЕНИЛ-β-2,4,6-ТРИНИТРО-5-МЕТИЛФЕНИЛГИДРАЗИНА И СООТВЕТСТВУЮЩЕГО РАДИКАЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И РАСТВОРАХ

И. Б. ДОНСКИХ, О. Б. ДОНСКИХ, Б. П. МАНАННИКОВ и Р. О. МАТЕВОСЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 25 III 1977

В работах [1, 2] было показано, что физико-химические свойства полиморфных образцов тризамещенных гидразинов и гидразилов зависят от особенностей строения этих соединений в кристаллическом состоянии и растворах. В продолжение этих работ предпринято изучение свойств полиморфных модификаций α,α-дифенил-β-2,4,6-тринитро-5-метилфенилгидразина (I) и α,α-дифенил-β-2,4,6-тринитро-5-метилфенилгидразила (II), содержащих у α-атома азота вместо гетероциклического остатка фенильное кольцо. Как известно, кристаллизация органических соединений из различных растворителей является одним из наиболее простых и удобных методов получения полиморфных образцов. Мы использовали данный метод для получения полиморфных модификаций I. Кристаллизацией этого гидразина из смеси диметилформамида со спиртом в соотношении 1:5 был получен образец I_1, из смеси дихлорэтана с циклогексаном (1:5) — I_2, из смеси CCl_4 с циклогексаном (1:5) — I_3. Теплоты растворения образцов I_1 и I_2 в бензоле оказались одинаковыми — 4,4, а I_3 — 5,1 *ккал/моль*. Эти данные дают основание предполагать, что образцы I_1, I_2 имеют одинаковую кристаллическую решетку. Однако изучение электропроводности бензольных растворов I_1—I_3 (рис. 1) позволяет считать, что эти образцы являются полиморфными. Кроме того, теплоты растворения радикалов II_1—II_3, полученных окислением I_1—I_3 в ацетоне и выделенных в строго одинаковых условиях [2], существенно отличаются друг от друга. Теплота растворения II_1 — 1,7, II_2 — 2,6, II_3 — 2,1 *ккал/моль*.

Различные спектры радиочастотного поглощения кристаллических радикалов II_1—II_3 (рис. 2) дополнительно свидетельствует о полиморфизме данных образцов. Различие кристаллических структур радикалов II_1—II_3 подтверждается и изучением электропроводности бензольных растворов этих соединений (рис. 3). Полученные результаты дают основание предположить, что явление полиморфизма присуще не только кристаллическому состоянию вещества, но и его растворам.

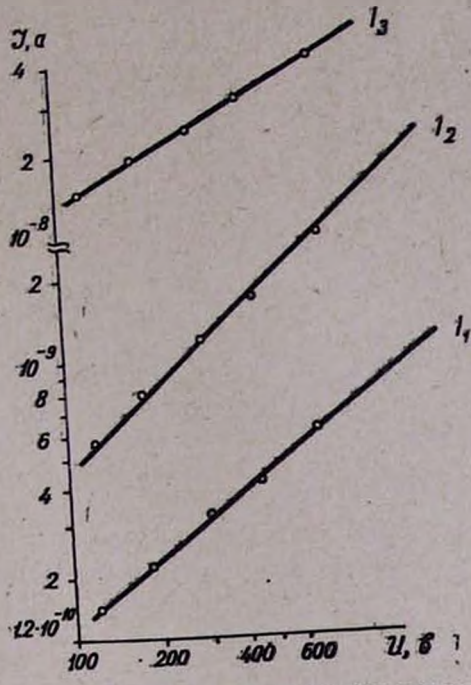


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики бензольных растворов гидразинов I_1—I_3.

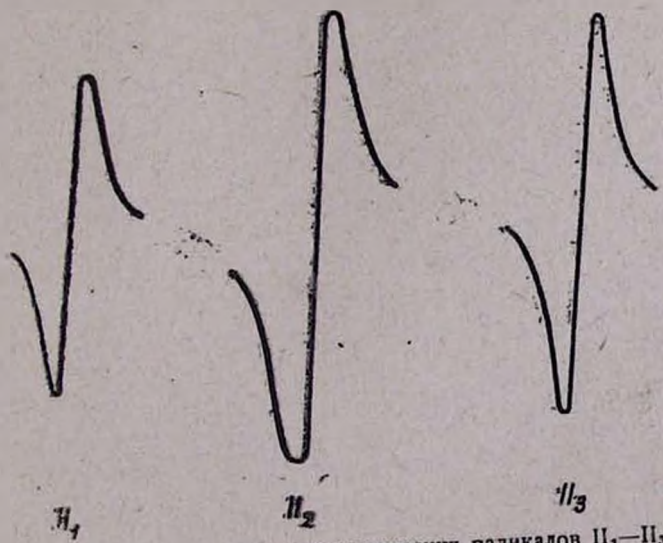


Рис. 2. Спектры ЭПР кристаллических радикалов II_1—II_3.

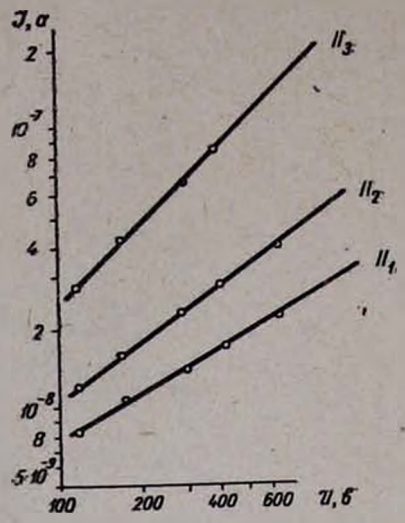


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики бензольных растворов радикалов II_1—II_3.

Экспериментальная часть

Синтез соединений I, II проводили по методикам [2, 3]. Все исследованные образцы, по данным элементного анализа, были аналитически чистыми.

Электропроводность бензольных растворов исследованных соединений измеряли на установке и при условиях, приведенных в [1].

Определение теплоты растворения образцов проводили в микрокалориметре Кальве при условиях, описанных в [2].

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре. Для съемок спектров ЭПР применяли растворы радикалов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. Б. Донских, И. Б. Донских, Б. П. Мананников, А. А. Давыдов, Р. О. Матевосян,* ДАН, 211, 1341 (1973).
2. *И. Б. Донских, О. Б. Донских, А. А. Давыдов, Б. П. Мананников, Р. О. Матевосян, А. К. Чирков,* ДАН, 210, 104 (1973).
3. *Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян,* ЖОХ, 34, (96), 4057 (1964).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 10, 1977

УДК 547.371+547.373

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XI. СИНТЕЗ АЛКАДИЕНОВ-1,3 НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Г. М. МКРЯН, А. А. ПОГОСЯН и А. А. КАЙЦУНИ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Ранее нами был предложен общий способ получения диеновых углеводородов и их производных путем расщепления едким кали простых эфиров, содержащих радикал с двойной связью в β,γ-положении [1, 2].

В настоящей работе эта реакция применена для синтеза алкадиенов-1,3 нормального строения.

$$\underset{\text{I (а-г)}}{RCH_2CH{=}CHCO_2OR'} \xrightarrow{\text{КОН}} \underset{\text{II (а-г)}}{RCH{=}CHCH{=}CH_2} + R'OH$$

а) $R{=}CH_3$, $R'{=}C_2H_5$, б) $R{=}CH_3$, $R'{=}C_4H_9$,
в) $R{=}C_2H_5$, $R'{=}C_4H_9$, г) $R{=}C_3H_7$, $R'{=}C_4H_9$.

Как и следовало ожидать, высшие 1-алкоксиалкены-2 (I) при нагревании с едким кали расщепляются труднее по сравнению с 1-алкоксибутенами-2 [1], так как +J-эффект алкильных групп уменьшает подвижность водородов у 4-углеродного атома.

Расщепление 1-алкоксиалкенов-2 осуществляли действием порошкообразного едкого кали при 185—215° с одновременной отгонкой продуктов реакции. Алкадиены-1,3 получаются с выходом 74—85%.

Учитывая то, что температуры кипения эфиров I ниже их температуры расщепления, реакцию проводили в высококипящем растворителе—дифенилоксиде.

Исходные эфиры I синтезированы по схеме

$$\underset{\text{III}}{CH_2{=}CHCH_2Br} \xrightarrow{RMgBr} \underset{\text{IV}}{CH_2{=}CHCH_2R} \xrightarrow{R'OCH_2Cl}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{V}}{R'OCH_2CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2R} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{I}}{ROCH_2CH{=}CHCH_2R}$$

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к алкенам-1 в присутствии безводного хлористого цинка [4] проводили при 15—20° в течение 10—14 час. Выход 1-алкокси-3-хлоралканов (V) 32—40%.

Отщепление хлористого водорода от соединений V осуществляли спиртовым раствором едкого кали [5]. 1-Алкоксиалкены-2 (I) получены с 71—81% выходом.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций, идентификацию и анализ продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительными колонками служили стальные капилляры диаметром 4 *мм* и длиной 2,5—3,5 *м*, ПЭГ-себацинат 10% на хромосорбе G. Температурный интервал 30—180°; газ-носитель—гелий, 20—60 *мл/мин*.

Алкены-1 (IV). Получены по [3] из бромистого аллила и соответствующего алкилмагнийбромида.

Бутен-1 получен в кипящем диэтиловом эфире, т. кип. — 4 ÷ ÷ —5°/680 *мм*, выход 88,9%.

Пентен-1 получен в дибутиловом эфире при 60° с отгонкой из реакционной среды, т. кип. 26—27°/680 *мм*, n_D^{20} 1,3722, выход 83,0%.

Гексен-1 получен в кипящем диэтиловом эфире, т. кип. 60—65,5°/680 *мм*, n_D^{20} 1,3875, выход 77,3%.

Полученные алкены по ГЖХ являются индивидуальными соединениями.

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к алкенам-1. а) Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к бутену-1. В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, охлаждаемым смесью сухого льда и ацетона, помещали 1 моль хлорметилалкилового эфира и 4 *г* свежеплавленного хлористого цинка. В смесь при перемешивании при 15—20° в течение 4 час. подавали 0,85 моля бутена-1 и продолжали перемешивание еще 4 часа (до прекращения появления флегмы в обратном холодильнике). Реакционную смесь обрабатывали водой, масляный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки и масляный слой сушили над $CaCl_2$. После удаления эфира фракционированием выделяли 1-алкокси-3-хлоралканы (табл. 1).

б) Присоединение хлорметилбутилового эфира к высшим алкенам. К смеси 0,5 моля хлорметилбутилового эфира и хлористого цинка при перемешивании при 15—20° в течение 4 час. прикапывали 0,5 моля алкена-1. Фракционированием выделенного обычной обработкой масла получали 1-алкокси-3-хлоралканы (табл. 1).

1-Алкоксиалкены-2. К смеси 56 *г* едкого кали и 56 *г* этилового спирта добавляли 0,5 моля 1-алкокси-3-хлоралкана. Перемешивали при кипении смеси 5 час. Обычной обработкой смеси и фракционированием выделенного масла получали 1-алкоксиалкены-2 (табл. 1).

Алкоксиалкадиены-1,3. Смесь 0,3 моля 1-алкоксиалкена-2, 16,8 *г* едкого кали, 0,1 *г* неозона «Д» и 75 *мл* дифенилоксида перемешивали и нагревали при 185—210° в течение 4—4,5 час. При этом почти полностью отгонялись продукты расщепления. Из собранного отгона после сушки Na_2SO_4 фракционированием выделяли соответствующие алкадиены (табл. 2) и спирт (67—70%).

Таблица 1

1-Алкокси-3-хлоралканы Va-г, 1-алкоксиалкены-2 Iа-г

Соединение	R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %: найдено	C, %: вычислено	H, %: найдено	H, %: вычислено	Cl, %: найдено	Cl, %: вычислено
Va	CH_3	C_2H_5	35,2	47—48,5/9	1,4240	0,9312	55,67	55,81	10,10	9,96	23,29	23,58
Vб	CH_3	C_4H_9	32,2	79—80/8	1,4270	0,9082	60,37	60,50	10,82	10,64	19,65	19,88
Vв	C_2H_5	C_4H_9	37,5	92—93/8	1,4330	0,9054	62,40	62,33	11,10	10,90	18,50	18,44
Vг	C_3H_7	C_4H_9	39,3	89—90/2	1,4361	0,9033	63,69	63,92	11,25	11,14	17,00	17,19
Iа	CH_3	C_2H_5	75,5	120—122/680	1,4150	0,7981	73,82	73,68	12,35	12,28		
Iб	CH_3	C_4H_9	80,9	53—54/9,5	1,4215	0,7989	76,00	76,05	12,82	12,67		
Iв	C_2H_5	C_4H_9	77,8	71—73/8	1,4245	0,8020	79,52	79,60	12,56	12,80		
Iг	C_3H_7	C_4H_9	78,4	68/1,5	1,4267	0,8032	77,49	77,64	13,15	12,94		

Таблица 2

Алкадиены-1,3 II

R	Выход, %	Т. кип., °С/680 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}
CH_3	81,5	39—40	1,4290	0,6827
C_2H_5	79,5	70—72	1,4330	0,7105
C_3H_7	82,7	97—99	1,4385	0,7395

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, А. А. Погосян,* ЖОрХ, 3, 1160 (1967).
2. *Г. М. Мкрян, Э. А. Ованесян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян,* Арм. хим. ж., 21, 300 (1968); *Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Э. А. Ованесян,* ЖОрХ, 4, 578 (1968); *Г. М. Мкрян, А. А. Погосян,* ЖОрХ, 5, 1746 (1969); *Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян, Р. М. Испирян,* ЖОрХ, 7, 2056 (1971).
3. *T. Brooks, J. Humphrey,* Am. Chem. Soc., 40, 832 (1918); *Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгард, Г. А. Тарасова,* ЖОХ, 17, 1503 (1947).
4. *Б. А. Пшнамаззаде,* Тр. инст. хим. АН Азерб. ССР, 13, 49 (1954); *Ш. Мамедов,* ЖОХ, 27, 1499 (1957).
5. *Ш. Мамедов, Б. Пшнамаззаде,* ЖОХ, 28, 1834 (1958).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Սարուխանյան Է. Ռ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Բենզիլամին-բենզոյական թթվի ազդուկա բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի կինետիկան* 799

Մարգարյան Շ. Ա., Գրիգորյան Գ. Գ., Ափոյան Ա. Կ., Մուշեղյան Ա. Վ., Խաչատուրյան Կ. Է. — *Նիկել(II)բիս-N-րուքիլոալկիլդիալկիլդիմինատի կոմպլեքսագոյացման ուսումնասիրությունը սպեկտրոնների հետ ՄՄՌ-մեթոդով* 808

Նալբանդյան Ջ. Մ., Հակոբյան Հ. Դ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Կալիումի պերսուլֆատի և էմուլգատորի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը քեմիլյումինեսցենցիոն մեթոդով* 817

Բաբախանյան Ա. Վ., Նալբանդյան Ռու. Ե., Մուկմենյովա Ն. Ա., Շահինյան Ա. Ա., Տեր-Միհեսյան Լ. Ե. — *Գոլֆոսֆիտի ազդեցությունը քլորոպրենի մրցակցային-էմուլսիոն պոլիմերման վրա* 821

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Նաջարյան Ա. Կ., Նիկողոսյան Ռ. Բ., Գրիգորյան Կ. Գ., Ասլանյան Կ. Գ., Վարդանյան Լ. Ս. — *Հիմնային սոդալիտի մասին* 826

Օրգանական քիմիա

Ջուխաջյան Գ. Ա., Կուկոլև Վ. Գ., Գևորգյան Ն. Ա., Մելիքյան Ռ. Ա. — *Սրկբորդային ամիններ կատալիտիկ դիսպրոպորցիոնացումը։ III.* 831

Խրիմյան Ա. Գ., Ոսկանյան Մ. Գ., Ջորբայան Ժ. Ա., Բաղդասյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացությունների ռեակցիաներ։ XLIV. Վինիլացետիլենային քլորիդների և անիլինների փոխազդեցության մասին* 836

Ավետիսյան Ա. Ա., Ճանճապանյան Ա. Ն., Դանոյան Մ. Տ. — *Հետազոտություններ չհագեցած լակտոնների բնագավառում։ XXXI. 2-Ացետիլ-2-բուտեն-4-օլիդների մի քանի քիմիական փոխարկումներ* 841

Դովլաթյան Վ. Վ., Գևորգյան Ռ. Ա. — *Գետերոցիկլների սինթեզ։ I. Կալիումհիդրազինա-սիմմ-տրիազիններից քրոմացումը, կարբմեթօքսիլացումը և ցիանացումը* 845

Դովլաթյան Վ. Վ., Գևորգյան Ռ. Ա. — *Գետերոցիկլների սինթեզ։ II. Կալիումհիդրազինա-սիմմ-տրիազինների փոխազդման ուսումնասիրումը քլորացետոնի, α,β-դիքլորպրոպիոնիլքլորիդի և վերջինի ուրոտրոպինային ադի հետ* 851

Բաբախանյան Ա. Վ., Բաբայան Վ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — *Ուսումնասիրություններ մակերեսային ակտիվ չհագեցած չորբորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում։ I. Տրիալկիլ(3-քլոր-2-բուտենիլ)ամոնիումի քլորիդներ* 855

Սաֆարյան Է. Բ., Սայադյան Հ. Գ. — *Վինիլացետատ-գիալիլցիանամիդ սոպոլիմերի պոլիմերանալոգ վերափոխումներ։ III. Ալդեհիդների փոխազդեցությունը հիդրոլիզված պոլիգիալիլցիանամիդի հետ* 859

Կարճ հաղորդումներ

Հակոբյան Ժ. Գ., Գալոյան Հ. Լ. — *Հետերոցիկլիկ շարքի ամինոկետոններ։ 4-Ամինո-3(2′-տիբիդիլամինո)բուտան-2-ոններ* 863

Դոնսկիխ Ի. Բ., Դոնսկիխ Օ. Բ., Մանաևիկով Բ. Գ., Մաքևոսյան Ռ. Հ. — *α,α-Դիֆենիլ-β-2,4,6-տրինիտրո-6-մեթիլֆենիլ հիդրազինի և համապատասխան պոլիմորֆ մոդիֆիկացիաների հատկությունների ուսումնասիրությունները բյուրեղային վիճակում և լուծույթներում* 866

Մկրյան Գ. Մ., Գաղոսյան Ա. Ա., Կայծունի Ա. Ա. — *Դիեններ և նրանց ածանցյալների քիմիա։ XI. Նորմալ կառուցվածքի 1,3-ալկադիեններ* 869

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. — Кинетика реакции перекиси бензоила с аддуктом бензиламина с бензойной кислотой 799

Маркарян Ш. А., Григорян Г. Г., Апоян А. К., Мушегян А. В., Хачатурян К. Э. — Исследование комплексообразования *бис*-N-бутилсалицилальдимината никеля (II) с ацетиленовыми спиртами методом ЯМР 808

Налбандян Дж. М., Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. — Исследование взаимодействия эмульгатора с персульфатом калия хемилюминесцентным методом 817

Бабаханян А. В., Налбандян Ю. Е., Мукменева Н. А., Шагинян А. А., Тер-Минасян Л. Е. — Влияние полифосфита на процесс мицеллярно-эмульсионной полимеризации хлоропрена 821

Неорганическая и аналитическая химия

Наджарян А. К., Никогосян Р. Б., Григорян К. Г., Асланян К. Г., Варданян Л. С. — Исследование крупнокристаллических разновидностей гидросодалита 826

Органическая химия

Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Геворкян Н. А., Мелкян Р. А. — Каталитические превращения аминов. III. Каталитическое диспропорционирование вторичных аминов 831

Хримян А. П., Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. XLIV. О взаимодействии винилацетиленовых хлоридов и анилинов 836

Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXXI. Некоторые химические превращения 2-ацетил-2-бутен-4-олидов 841

Довлатян В. В., Геворкян Р. А. — Синтез пестицидов. I. Бромирование, карбметоксилирование и цианирование N-калийгидразино-*симм*-триазинов 845

Довлатян В. В., Геворкян Р. А. — Синтез пестицидов. II. Изучение взаимодействия калийгидразино-*симм*-триазинов с хлорацетонитрилом, α,β-дихлорпропионитрилом и уротропиновой солью последнего . . . 851

Бабаханян А. В., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Исследования в области ненасыщенных поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений I. Бромистые соли триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония . . 855

Сафарян Э. Б., Саядян А. Г. — Полимераналогичные превращения сополимера винилацетат-диаллилцианамид. III. Взаимодействие гидролизованного полидиаллилцианамида с альдегидами 859

Краткие сообщения

Акопян Ж. Г., Папаян Г. Л. — Аминокетоны гетероциклического ряда. 4-Амино-3(2′-пиридиламино)бутан-2-оны 863

Донских И. Б., Донских О. Б., Мананников Б. П., Матевосян Р. О. — Изучение свойств полиморфных модификаций α,α-дифенил-β-2,4,6-тринитро-5-метилфенилгидразина и соответствующего радикала в кристаллическом состоянии и растворах 866

Мкрян Г. М., Погосян А. А., Кайцуки А. А. — Химия диенов и их производных. XI. Синтез алкадиенов-1,3 нормального строения 869

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Saroukhanian E. R., Beylerian N. M. — The Kinetics of the Reaction of Benzoyl Peroxide with Benzoic Acid-Benzylamine Adduct in Binary Mixtures 799

Markarian Sh. A., Grigorian G. G., Apoyan A. K., Mousheghian A. V., Khachatourian K. E. — NMR-Study of the Complex Formation of bis-(N-butylsalicylaldimine) Nickel (II) with Acetylenic Alcohols 808

Nalbandian J. M., Hakopian H. D., Beylerian N. M. — Investigation of Emulsifier-Potassium Persulphate Interaction by the Chemiluminescence Method 817

Babakhanian A. V., Nalbandian Yu. E., Mukmenlova N. A., Shahinian A. A., Ter-Minassian L. E. — The Influence of Polyphosphite on the Process of Micellar-Emulsion Polymerization of Chloroprene 821

Inorganic and Analytical Chemistry

Najarian A. K., Nicoghossian R. B., Grigorian K. G., Aslanian K. G., Vardanian L. S. — Investigation of Alkaline Sodalite 825

Organic Chemistry

Chukhajian G. A., Kukolev V. P., Guevorkian N. A., Melikian R. A. — The Catalytic Disproportionation of Secondary Amines. III. 831

Khrimian A. P., Voskanian M. G., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H. — Reactions of Unsaturated Compounds. XLIV. Interaction of Vinylacetylenic Chlorides with Anilines 836

Avetissian A. A., Janjapanian A. N., Danghian M. T. — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XXXI. Some Chemical Conversions of 2-Acetyl-2-buten-4-olides 841

Dovlatian V. V., Guevorkian R. A. — Synthesis of Pesticides. I. Bromination, Carbomethoxylation and Cyanidation of N-Potassium-hydrazino-*s*-triazines 845

Dovlatian V. V., Guevorkian R. A. — Synthesis of Pesticides. II. Investigation of Potassium-hydrazino-*s*-triazine Interaction with Chloroacetonitrile, α,β-Dichloropropionitrile and Its Urotropin Salt 851

Babakhanian A. V., Babayan V. H., Babayan A. T. — Investigations in the Field of Unsaturated Surface-Active Quaternary Ammonium Compounds. I. Trialkyl(3-chloro-2-butenyl)ammonium Bromides 855

Safarian E. B., Sayadian H. G. — The Polymeric Transformations of Vinylacetate-diallyl Cyanamide Copolymers. III. Interaction of Aldehydes with Hydrolized Polydiallyl Cyanamide 859

Short Communications

Hakopian Zh. G., Papayan H. L. — Amino Ketones of the Heterocyclic Series. 4-Amino-3(2′-pyridylamino)butane-2-ones 863

Donskikh I. B., Donskikh O. B., Manannikov B. P., Matevossian R. H. — Investigation of the Properties of α,α-Diphenyl-β-2,4,6-trinitro-5-methylphenylhydrazine and the Corresponding Polymorphic Modifications in Crystalline State and Solutions 866

Mkrian G. M., Poghossian A. A., Kaytsuni A. A. — Chemistry of Dienes and Their Derivatives. XI. Synthesis of Alkodienes-1,3 of Normal Structure 869