

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ.
խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. ՏԵՐ-Գանիկյան (սլոտ. փորձագետ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+542.123.23

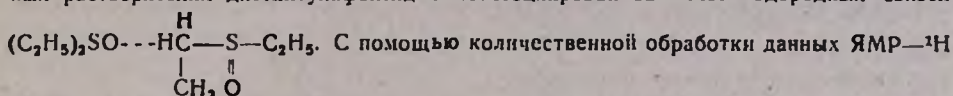
ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ш. А. МАРКАРЯН, В. С. ДАВТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 I 1984

На основании данных ЯМР- ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии показано, что в апротонных растворителях диэтилсульфоксид самоассоциирован за счет водородных связей



ассчитаны термодинамические характеристики ΔH , ΔS и K процесса димеризации диэтилсульфоксида в CCl_4 . Концепция существования межмолекулярных водородных связей распространена и на сульфоксиды, содержащие подвижный атом водорода.

Рис. 3, библиографических ссылок 14.

Одним из замечательных свойств диалкилсульфоксидов является их способность к самоассоциации в жидком состоянии и растворах [1—11]. При этом образование ассоциатов, доказанное различными физико-химическими методами, специфично не только для широко распространенного растворителя—ДЭСО [1—8], но и для других алкилсульфоксидов [9—11]. Однако вопрос о характере взаимодействия (водородная связь или диполь-дипольное взаимодействие) между молекулами сульфоксидов остается до сих пор спорным. Хотя часть исследователей отдает предпочтение диполь-дипольному взаимодействию между SO группами сульфоксидов [2—5], однако во многих случаях такое объяснение неприменимо. В частности, данные ИКС, полученные для ряда диалкилсульфоксидов [10, 11], а также данные ЯМР- ^1H , полученные нами для диэтилсульфоксида (ДЭСО) [12], не могут быть объяснены с этой точки зрения.

В данной работе методами ЯМР- ^1H , ^{13}C и ИКС изучена самоассоциация ДЭСО в ряде апротонных растворителей.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР- ^1H большинства растворов ДЭСО сняты на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B», 60 МГц. ЯМР- ^1H спектры для растворов с малым содержанием ДЭСО (до 0,001 моль/л), а также спектры ЯМР- ^{13}C получены на спектрометре «Varian XL-200», рабочая частота 200 и 50 МГц, соответственно, в импульсном режиме, с преобразованием Фурье. Графические зависимости протонных химических сдвигов этильной группы $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ от мольной доли ДЭСО приведены в Гц (60 МГц). Величина $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ измерена относительно центра мульт-

триплета CH_2 группы и центральной линии триплета CH_3 группы. Ошибка измерений меньше 0,5 Гц. Использованные реактивы, в том числе дейтерорастворители тщательно очищены и высушены. ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре UR-20. Расчет термодинамических величин процесса димеризации (K_d , ΔH и ΔS) произведен на ЭВМ «Электроника ДЗ—28».

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены зависимости изменения химических сдвигов CH_2 и CH_3 групп ($\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$) ДЭСО от его мольной доли ($m_{\text{ДЭСО}}$) в апротонных растворителях: бензоле, тетрахлоруглероде, ацетоне и ДМСО. Как видно из рисунка, в общем случае разбавление апротонным растворителем приводит к сдвигу сигналов этильной группы ДЭСО в сторону сильного поля. Очевидно, это обусловлено увеличением электронного экранирования этильной группы (CH_2 в большей степени) в результате разрыва межмолекулярных ассоциатов. Ассоциаты, образованные диполь-дипольным взаимодействием, могут быть представлены в виде циклов и в виде открытой цепи аналогично ДМСО [2—5].

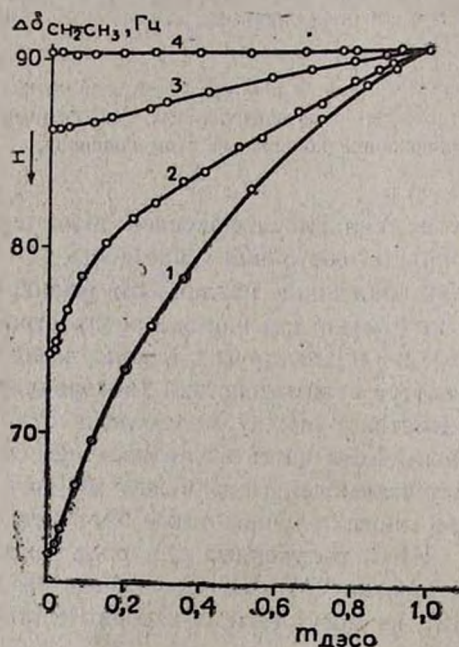


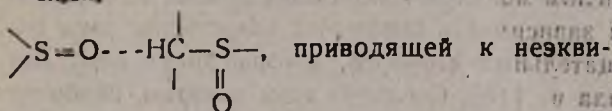
Рис. 1. Зависимость разницы химических сдвигов CH_2 и CH_3 групп ДЭСО ($\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$) 60 МГц от его мольной доли $m_{\text{ДЭСО}}$ в системах: 1 — ДЭСО— C_6H_6 , 2 — ДЭСО— CCl_4 , 3 — ДЭСО—ацетон, 4 — ДЭСО—ДМСО при температуре 34°.

результаты свидетельствуют о том, что самоассоциация ДЭСО происходит за счет водородных связей $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdots \text{HC}(\text{CH}_3)\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$. Как

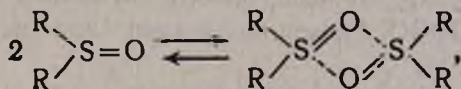
видно из сравнения кривых на рис. 1, к наибольшему сдвигу приводят бензол (27 Гц) и тетрахлоруглерод (14 Гц), т. к. они в сильной

тепени участвуют в разрыве межмолекулярных связей. Большой сдвиг в бензоле по сравнению с CCl_4 обусловлен анизотропией бензола. В системе ДЭСО—ДМСО величина $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$, как и следовало ожидать, остается практически постоянной.

Участие кислорода SO группы в образовании водородной связи подтверждается смещением сигналов ЯМР- ^{13}C CH_2 и CH_3 групп в сторону сильного поля ($\sim 0,2$ м. д.), как это имеет место при протонировании кислорода SO группы [13]. Следует еще раз подчеркнуть, что незначительное изменение величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ обусловлено водородной связью



Результаты ЯМР исследования хорошо согласуются с данными ИКС, полученными нами для ДЭСО. Известно, что некоторые алкилсульфоксиды (метилизопропил, диэтил, диизопропил, этилизопропил и т. д.) в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ имеют две полосы поглощения, характерные для колебания S=O группы, в то время как ДМСО, дитретбутилсульфоксид, фенилтретбутилсульфоксид имеют одну полосу. Две полосы поглощения не могут быть результатом ассоциации мономер-димерного равновесия, происходящего за счет диполь-дипольного взаимодействия



т. е. в этом случае необъяснимо, почему некоторые сульфоксиды дают две, а другие — одну полосу поглощения [10].

Нами изучена концентрационная зависимость ИК поглощения ДЭСО в CCl_4 в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, в которой ДЭСО имеет две полосы поглощения: 1066 и 1025 см^{-1} . При разбавлении ДЭСО тетрахлоуглеродом происходит уменьшение интенсивности полосы 1025 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 1066 см^{-1} (рис. 2). Наблюдаемое изменение интенсивностей можно объяснить существованием равно-

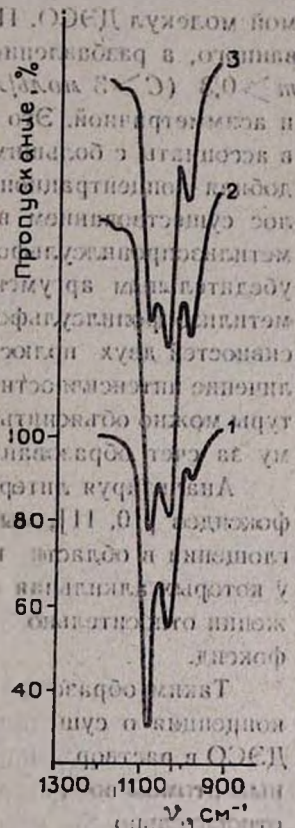
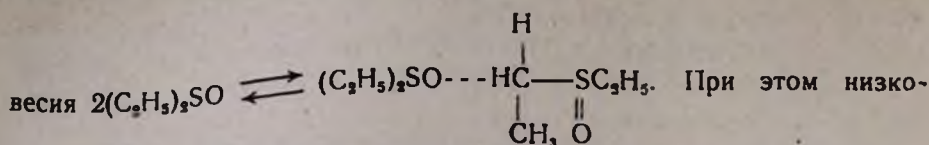


Рис. 2. Относительное изменение интенсивностей ИК полос поглощения S=O колебания для ассоциированной (1025 см^{-1}) и мономерной (1066 см^{-1}) форм молекул ДЭСО в CCl_4 . 1— $0,1$ моль/л; 2— 1 моль/л; 3—чистый ДЭСО.



частотная полоса (1025 см^{-1}) обусловлена димерной ассоциативной, а высокочастотная (1066 см^{-1}) — неассоциированной, мономерной формой молекул ДЭСО. Прибавление ДЭСО увеличивает долю ассоциированного, а разбавление — долю мономерного состояния ДЭСО. При $m > 0,3$ ($C > 3 \text{ моль/л}$) низкочастотная полоса становится широкой и асимметричной. Это может быть обусловлено превращением димеров в ассоциаты с большим числом молекул (см. также данные ЯМР). Подобная концентрационная зависимость исключает объяснение двух полос существованием вращательных изомеров, которое было дано для метилизопропилсульфоксида в [10]. Согласно этим авторам, наиболее убедительным аргументом в пользу наличия вращательных изомеров метилизопропилсульфоксида служит температурная зависимость интенсивностей двух полюсов при 1065 и 1054 см^{-1} . Однако наблюдаемое увеличение интенсивности низкочастотной полосы при уменьшении температуры можно объяснить также переходом мономера в ассоциативную форму за счет образования водородных связей.

Анализируя литературные данные по ИК поглощениям ряда сульфоксидов [10, 11], мы пришли к выводу, что появление двух полос поглощения в области колебаний SO характерно для тех сульфоксидов, у которых алкильная группа имеет подвижный атом водорода в α -положении относительно SO группы, например, ДЭСО, метилизопропилсульфоксид.

Таким образом, выдвинутая нами на основе данных ЯМР и ИКС концепция о существовании водородных связей между молекулами ДЭСО в растворах применима и для других алкилсульфоксидов с подвижным атомом водорода в алкильном заместителе (водород в α -положении относительно SO группы). Неполная разрешенность двух полос в области колебания SO не дает возможности для количественной обработки ИКС данных. Однако данные ЯМР- ^1H позволяют вычислить константу равновесия при разных температурах и определить энтальпию и энтропию процесса димеризации ДЭСО. Расчет произведен для системы ДЭСО— CCl_4 .

При быстром обмене для процесса димеризации $2A \rightleftharpoons A_2$ наблюдаемый химический сдвиг $\Delta\delta_n$ определяется следующим образом [14]:

$$\Delta\delta_n = \Delta\delta_m + (\Delta\delta_d - \Delta\delta_m) 2x/m, \quad (1)$$

где x — мольная доля димера при равновесии, m — мольная доля всего ДЭСО, $\Delta\delta_m$ и $\Delta\delta_d$ — соответственно химические сдвиги мономера и димера. Величины $\Delta\delta$ в уравнении определяются как разницы химических сдвигов CH_2 и CH_3 групп ДЭСО $\Delta\delta = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}$.

Константа равновесия процесса димеризации в мольных долях выражается следующим образом:

$$K_d = x(1-x)/(m-2x)^2 \quad (2)$$

Подставлением уравнения (1) в (2) с помощью ЭВМ рассчитаны величины K_x при разных температурах $K_x = 3,4$ ($t = +34^\circ\text{C}$), $2,63$ ($t = +44^\circ\text{C}$), $2,52$ ($t = +54^\circ\text{C}$). Применение известного уравнения

$$K_x = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

в сочетании с уравнениями (1) и (2) для энтальпии и энтропии димеризации дает следующие значения: $\Delta H = -3,2$ ккал/моль и $\Delta S = -8,0$ э. е.

На рис. 3 приведены кривые зависимости $\Delta\delta$ от мольной доли ДЭСО при трех температурах. Как видно из рисунка, хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретическими получается, когда мольная доля ДЭСО не превышает значения 0,3 (концентрация ДЭСО до 3 моль/л). Расхождение экспериментальных и теоретических кривых при больших концентрациях ДЭСО можно объяснить превращением димеров в ассоциаты с большим числом молекул ДЭСО.

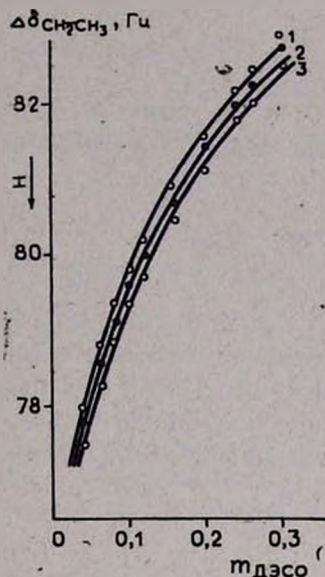
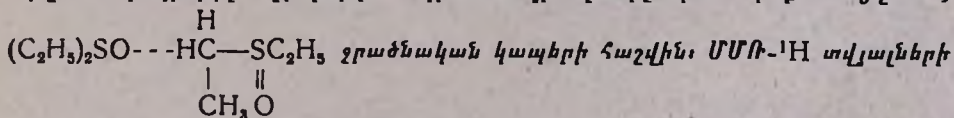


Рис. 3. Зависимость $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ от $m_{\text{ДЭСО}}$ в системе ДЭСО— CCl_4 при разных температурах ($^\circ\text{C}$): 1 — 34, 2 — 44, 3 — 54. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — теоретически рассчитанные кривые.

ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՖՈՐՍԻԴԻ ԻՆՔՆԱՍՈՑԻԱՑԻԱՅԻ ՈՒՄՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵՋՈՆԱՆՍԻ ԵՎ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

$\text{ՄՄՌ-}^1\text{H}$, ^{13}C և իկ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ դիէթիլսուլֆօքսիդն ապրոտոնային լուծիչներում ինքնասոցված է

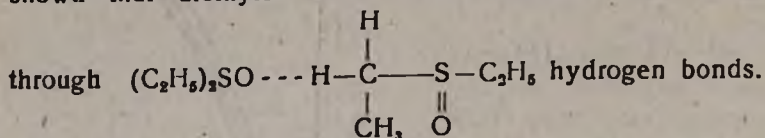


քանակական մշակումից հաշվված են CCl_4 -ում դիէթիլսուլֆօքսիդի դիմե-րացման պրոցեսի թերմոդինամիկական բնութագրերը (ΔH , ΔS և K): Միշմո-լեկոլային ջրածնական կապերի գոյության կոնցեպցիան տարածված է նաև այն սուլֆօքսիդների վրա, որոնք պարունակում են ջրածնի շարժունակ ատոմ:

INVESTIGATION OF THE SELF-ASSOCIATION OF DIETHYLSULFOXIDE BY NMR AND IR SPECTROSCOPY

SH. A. MARKARIAN, V. S. DAVTIAN and N. M. BEYLERIAN

On the basis of NMR— ^1H , ^{13}C and IR spectral data it has been shown that diethylsulfoxide is self-associated in protonated solvents



Values of ΔH , ΔS and K of the dimerization process of diethylsulfoxide in carbon tetrachloride have been estimated from a quantitative evaluation of NMR— ^1H data. The conception of the existence of intramolecular hydrogen bonds has been extended also to those sulfoxides which contain mobile hydrogen atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Schlöfer, W. Schaffernicht, *Angew. Chem.*, **B72**, 618 (1960).
2. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
3. D. Martin, H. G. Hauthal, *Dimethylsulfoxid*, Akademie Verlag-Berlin, 1971, p. 51.
4. P. Klaeboe, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 27 (1964).
5. R. H. Figueroa, E. Roig, H. H. Szmant, *Spect. Acta*, **22**, 587 (1966).
6. A. Bertoluzza, S. Bonoza, M. A. Battaglia, P. Monti, *J. Raman. Spect.*, **8**, 231 (1979).
7. R. T. M. Bicknell, D. B. Davies, K. G. Lawrence, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78**, 1595 (1982).
8. В. И. Балявичус, Л. Л. Кимтис, М. З. Балявичус, Г. А. Мисюнас, *Литов. физ. сб.*, **19**, 431 (1979).
9. K. Mislav, M. M. Green, P. Laur, D. R. Chisholm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 665 (1965).
10. M. Oki, I. Oka, K. Sakaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2944 (1969).
11. T. Cairns, G. Eglington, D. T. Gibson, *Spectr. Acta*, **20**, 31 (1964).
12. Ш. А. Маркарян, В. С. Давтян, Н. М. Бейлерян, *ЖСХ*, **25**, № 3 (1984).
13. G. Gatti, A. Levi, V. Luchini, G. Modena, G. Scorrano, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1973**, 251.
14. M. Rabinovitz, A. Plies, *J. Chem. Soc., (B)*, 1110 (1968); H. I. Bittlich, D. Kirsch, *Z. Phys. Chem. (DDR)*, **256**, 808 (1975); **257**, 403 (1976).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 1,2,4-ТРИАЗОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, **Н. М. АРАКЕЛЯН** и Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Институт электрохимии АН СССР, Москва

Поступило 9 VI 1983

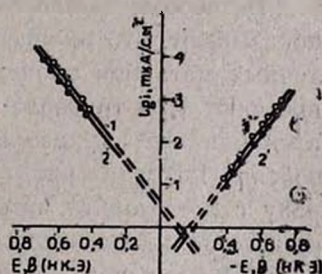
С помощью поляризационных кривых анодного растворения металлов Fe, Cu, Cd, Co, Zn и Ni, катодного выделения водорода и адсорбционных процессов на электродах изучен процесс электрохимической реакции комплексообразования 1,2,4-триазола в водной среде.

Рис. 4, библиограф. ссылки 3.

Известен ряд работ по электрохимическому синтезу N-металлзамещенных азольного ряда [1, 2], однако экспериментальные данные о процессе комплексообразования отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению процесса электрохимической реакции образования комплексных соединений металлов с 1,2,4-триазолом в водной среде. С целью определения оптимальных потенциалов анодного растворения исследуемых металлов были сняты поляризационные кривые их растворения, а также катодного выделения водорода в растворе фона в отсутствие 1,2,4-триазола (рис. 1).

Рис. 1. Анодные (1, 2) и катодные (1', 2') поляризационные кривые растворения никелевого электрода (1) и выделения водорода (1') в растворе фона в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моля раствора 1,2,4-триазола (2, 2').



Как видно из рис. 1, на аноде наблюдается растворение никеля до Ni^{2+} , процесс хорошо описывается тафелевой зависимостью с наклоном ~ 170 мВ. На катоде происходит выделение водорода, и зависимость тока от потенциала описывается тафелевской зависимостью с наклоном около ~ 200 мВ.

На никеле устанавливающийся в случае фона стационарный потенциал равен $\sim -0,14$ В и ток коррозии никеля при стационарном потенциале $4 \cdot 10^{-1}$ мкА/см².

Введение 1,2,4-триазола в раствор не приводит к появлению каких-либо новых волн, указывающих на его превращения на катоде. Адсор-

блцуясь на поверхности никелевого катода, 1,2,4-триазол вызывает снижение токов выделения водорода примерно равномерно во всей изученной области потенциалов, т. е. происходит примерно параллельный сдвиг катодной кривой выделения водорода в сторону более низких значений токов. Адсорбционный характер влияния

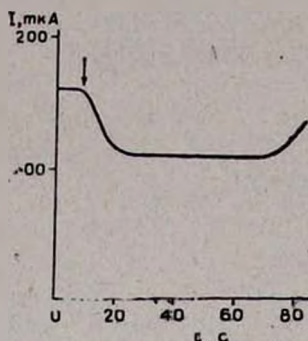


Рис. 2. Влияние $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,2,4-триазола на величину катодного тока.

1,2,4-триазола на процесс катодного выделения водорода на никеле хорошо виден из кривой, представленной на рис. 2.

Сразу после добавления 1,2,4-триазола ток падает по мере его адсорбции на поверхности и достигает некоторого более низкого значения, т. к. разряд ионов водорода или молекулы воды происходит только на той доле поверхности, которая не заполнена адсорбированными молекулами 1,2,4-триазола.

При введении 1,2,4-триазола анодная поляризационная кривая растворения никелевого электрода параллельно смещается

в сторону более низких значений токов. Смещение происходит параллельно всей поляризационной кривой. Как видно из рис. 3, снижение скорости растворения никеля происходит в результате адсорбции 1,2,4-триазола. Действительно, хорошо известно, что азотсодержащие соединения часто используются как ингибиторы коррозии [3]. Введение 1,2,4-триазола приводит к снижению скорости растворения никеля, но не тормозит полностью этот процесс, который уже происходит с участием 1,2,4-триазола, адсорбированного на поверхности металла, и с образованием триазолового комплекса данного металла в растворе.

Экспериментальные результаты, полученные для других металлов, показывают, что процесс протекает аналогично. Хотя растворение различных металлов происходит при различных потенциалах, всегда при введении 1,2,4-триазола и других ему подобных веществ наблюдается адсорбция 1,2,4-триазола, приводящая к снижению анодного тока растворения металла (рис. 3) и сдвигу кривой растворения металла в сторону более анодных потенциалов (рис. 4). На анодных поляризационных кривых не наблюдается каких-либо дополнительных волн окисления самого 1,2,4-триазола как на никеле, растворяющемся при анодных значениях потенциала, так и на цинке, растворяющемся при катодных значениях потенциала.

Таким образом, образование комплексов происходит только в результате электрорастворения металла в присутствии лиганда. Сначала происходит адсорбция 1,2,4-триазола с последующим дегидрированием на поверхности металла и образованием комплекса, переходящего в раствор.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на импульсном потенциостате ПО-5122 модель 04 с использованием сложного потенциодинамического импульса. Благодаря предварительной обработке поверхности электрода (5 мин при $E_1 = -0,3$ и $E_2 = 0,6$ В) получили хорошо воспроизводимые результаты.

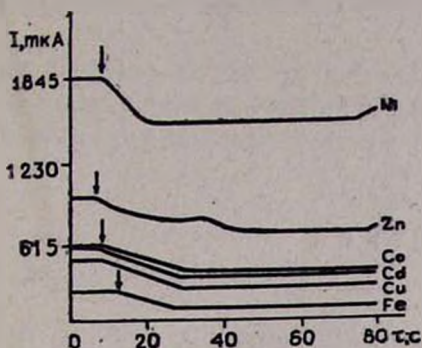


Рис. 3. Влияние $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,2,4-триазола на ток растворения металлов. 1 — Fe, 2 — Cu, 3 — Cd, 4 — Co, 5 — Zn, 6 — Ni, при постоянном потенциале электрода.

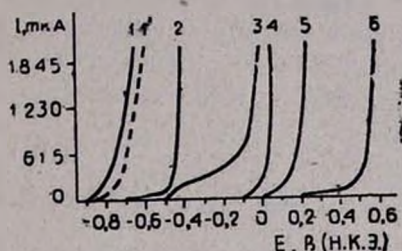


Рис. 4. Анодное растворение металлов в растворе фона (3% водный раствор KCl): 1 — Zn, 2 — Cd, 3 — Co, 4 — Fe, 5 — Cu, 6 — Ni и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,2,4-триазола (1').

Скорость наложения потенциала выбрали $V = 0,0125$ Вс⁻¹. Все потенциалы измерены и приведены относительно насыщенного водного каломельного электрода. Электроды представляли собой торец соответствующего металла, впрессованный в тефлоновые обоймы.

Растворы готовили с использованием бидистиллированной воды и реактивов марки «ос. ч.» и «х. ч.». Фоновым электролитом служил 3% раствор KCl.

1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ ՄԵՏԱԳԱԿՈՄՊՈԼԵՔՍԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Յու. Բ. ՎԱՍԻԼԵՎ

Ցույց է տրված, որ ելանյութն ադսորբվելով անոդի մակերեսին դեֆորմավում է առաջացնելով անիոն: Միևնույն ժամանակ անոդի պոտենցիալ որոշակի արժեքի պայմաններում տեղի է ունենում մետաղի լուծում և նրա կատիոնների առաջացում, որը էլեկտրոդի մակերեսի վրա միանում է անիոնին և առաջանում 1,2,4-տրիազոլի մետաղալին կոմպլեքսը:

THE REACTION MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF 1,2,4-TRIAZOLE METAL COMPLEXES

K. S. MARGARIAN, S. A. SARCISSIAN, **N. M. ARAKELIAN**
and Yu. B. VASILYEV

It has been shown that the starting material being adsorbed on the surface of the electrode (anode), undergoes dehydrogenation forming the ligand anion.

Under conditions of a definite value of the anode potential metal solution and cation formation take place, simultaneously. The cation then unites with the ligand anion on the electrode surface producing the 1,2,4-triazole metal complex.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецов, Н. Н. Богдашов, Усп. хим., 42, 177 (1973).
2. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 406 (1982). Электрохим., 19, 940 (1983).
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Блюмфельд, З. Ф. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, стр. 314.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 352—356 (1984 г.)

УДК 542.94.459.547.22

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

XI. ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН
и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 I 1983

Проведено дегидрохлорирование непредельных хлорсодержащих соединений (моногоалонд-1,3-бутадиенов, 1,4-дихлор-2-, 3,4-дихлор-1- и 1,3-дихлор-2-бутенов) гидроокисью калия и натрия в моновинилацетилен (МВА) в различных органических растворителях в присутствии четвертичных аммониевых соединений. Наилучшие результаты по выходу МВА в случае α - и β -хлоропренов получаются в бензоле, а в случае дихлорбутенов—в диоксане и диметилсульфоксиде (ДМСО). Наилучшей из четвертичных аммониевых солей оказался катамин АБ.

Табл. 6, библи. ссылки 5.

В предыдущих работах было показано, что дегидрохлорирование α -хлоропрена и 1,4-дихлор-2-бутена в МВА можно осуществить водными растворами щелочей с использованием катализаторов межфазного переноса—катамина АБ [1, 2] и краун-эфиров [3].

В настоящей работе в отличие от [1, 2] дегидрохлорирование α - и β -хлоропренов и 1,4-, 3,4-, 1,3-дихлорбутенов в МВА осуществлено в различных органических растворителях в присутствии ряда поверхностно-активных веществ (табл. 1—5). Подобная система дегидрогалогенирования в присутствии ДМСО и четвертичных аммониевых солей использована при дегидрогалогенировании галоидэтилариловых эфиров в [4].

Нами показано, что дегидрохлорирование α - и β -хлоропренов, 1,4-, 3,4- и 1,3-дихлорбутенов в МВА успешно протекает в органических растворителях с использованием значительно меньшего количества катализатора (0,5—1 г 53% водного раствора катамина АБ) по сравнению с [1, 2] (8 г—53% водного раствора). Соотношение щелочь: хлорорганическое соединение при этом намного меньше (2 : 1, 4 : 1), чем в [1, 2] (от 4 : 1 до 10 : 1). Результаты опытов приведены в табл. 1—5.

Таблица 1

Дегидрохлорирование α - и β -хлоропренов
КОН в органических растворителях
в присутствии катамина АБ
(53% водный раствор)
Хлоропрен 0,1 моля, КОН 0,2 моля,
температура опыта 75—90°, продолжитель-
ность реакции 3 ч, кол-во растворителя
35 мл, стабилизатор неозон Д

Растворитель	Кол-во кат- амина, г	Выход МВА, %	
		β -хло- ропрен	α -хло- ропрен
Бензол	0,5	60	—
"	1	83	75
"	2	86	80
"	1*	35	—
Диоксан	1	75	40
Хлорбензол	1	30	30
Диметилсульфоксид	1	75	—
N-Метилпирролидон	1	75	—
Гексан	1	20	—
ДМФА**	1	—	—
Толуол	1	10	—
Ксилол	1	10	10
Ацетонитрил***	1	—	—

* Безводный катамин.

** Полностью расщепляется.

*** Частично расщепляется.

Таблица 2

Дегидрохлорирование β -ХП КОН
в бензоле в присутствии ряда ПАВ
КОН : ХП = 2 : 1; температура
опыта 75—80°, количество ПАВ
2—5 вес. %, бензола 35 мл

Катализатор	Выход МВА, %
Катамин АБ	83
Катинэл LB-80	60
Цетилпиридиний хлорид	—
Катализатор Макоши	12
ПЭГ 30000	10
ПЭГ 50000	10
Без катализатора	—

Показано, что хорошие выходы получаются при использовании бензола, ДМСО или диоксана при 75—90° в присутствии катамина АБ.

Дегидрохлорирование β -хлоропрена в бензоле проводили как с 53% водным раствором, так и с безводным катамином АБ (воду отгоняли под вакуумом). Оказалось, что при дегидрохлорировании с

сухим катамином АБ выход МВА составляет всего 35%, а с 53% водным раствором — 83% (табл. 6).

Замечено, что с увеличением количества щелочи при дегидрохлорировании 1,4-, 3,4- и 1,3-дихлорбутенов (щелочь: дихлорбутен, 4 : 1) вы-

ходы увеличиваются. Значительное уменьшение выхода МВА наблюдается при переходе от гидроокиси калия к гидроокиси натрия.

Таблица 3

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-2-бутена КОН
в органических растворителях в присутствии
53% водного раствора катамина АБ.
Катамин АБ 1 г, растворитель 35 мл, продолжительность
реакции 3—3,5 ч, температура опыта 75—90°

Растворитель	Количество исходных, моли		Выход МВА, %
	3,4-ДХБ	КОН	
Бензол	0,1	0,3	50
"	0,1	0,4	53
"	0,1	0,5	74
"	0,1	0,6	85
Диоксан	0,1	0,4	30
ДМСО	0,1	0,4	80
Ксилол	0,1	0,4	—
Хлорбензол	0,1	0,4	—
N-Метилпирролидон*	0,1	0,4	—

* Полностью разлагается.

Таблица 4

Дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутена КОН
в различных органических растворителях в присутствии
53% водного раствора катамина АБ.
Катамин 1 г, количество растворителя 35 мл, температура
опыта 75—90°, продолжительность реакции 3—3,5 ч

Растворитель	Количество исходных, моли		Выход МВА, %
	1,4-ДХБ	КОН	
Бензол	0,1	0,4	52
"	0,1	0,5	70
Диоксан	0,1	0,4	79
ДМСО	0,1	0,4	80
Ксилол	0,1	0,4	—
Толуол	0,1	0,4	—
N-Метилпирролидон*	0,1	0,4	—

* Полностью разлагается.

Следует отметить, что в аналогичных условиях без катализатора межфазного переноса α - и β -хлоропрены, а также 1,4-, 3,4- и 1,3-дихлорбутены не дегидрохлорируются.

Основные исследования были проведены с β -хлоропреном (наиболее доступный мономер), поскольку, как нам представляется, дегидрохлорирование β -хлоропрена в МВА в присутствии катамина АБ может быть применено в промышленности.

Таблица 5

Дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена КОН
в органических растворителях в присутствии
53% водного раствора катамина АБ.
Катамин АБ 1 г, растворитель 35 мл, продолжительность
реакции 3—3,5 ч, температура опыта 75—90°

Растворитель	Количество исходных, мол		Выход МВА, %
	1,3-ДХБ	КОН	
Бензол	0,1	0,4	40
"	0,1	0,5	66
Диоксан	0,1	0,4	43

Таблица 6

Дегидрохлорирование β -хлоропрена КОН в среде бензола
в присутствии катамина АБ.
Соотношение КОН : хлоропрен = 2 : 1, температура
опыта 75—80°, продолжительность реакции 3 ч
количество катамина АБ 1 г

Бензол, мл	Количество воды, мл	Концентрация р-ра катамина, %	Выход МВА, %
15	15	53	—
35	—	без воды	35
35	—	53	83
35	5	53	75
35	2	53	79
35	1	53	75

Экспериментальная часть

α -Хлоропрен получен по [5].

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с ловушкой, помещенной в сосуд Дьюара ($-40 \div -50^\circ$), помещали 11,2 г (0,2 моля) КОН, 35 мл бензола, 1 г 53% водного раствора катамина АБ (или другой катализатор), а затем при 75—80° и интенсивном перемешивании прикапывали стабилизированные неозоном Д 8,8 г (0,1 моля) хлоропрена. Через 2,5—3 ч в ловушке конденсировалось 4,3 г (83%) винилацетилена, идентифицированного ГЖХ. Остальные опыты проведены аналогично.

ՀԱՆՐԱՅԻՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴԻՐՈՂԱԿԵՆԱՑՈՒՄԸ
ՄԻՋՅԱՋԱՑԻՆ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

XI. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԶԱԳԵՑԱԾ ՔԼՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴԻՐՈՂԱՑՈՒՄՈՎ

Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Ա. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

Իրականացված է քլոր պարունակող շահագնական միացությունների (մոնոհալոգեն-1,3-բուտադիենների, 1,4-դիքլորբուտեն-2-ի, 3,4-դիքլորբուտեն-1-ի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի) դեհիդրոքլորացումը կալիումի և նատրիումի հիդրօքսիդներով տարբեր օրգանական լուծիչներում շորորոդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ: Ամենալավ արդյունքներն ըստ վինիլացետիլենի ելքի α -և β -քլորոպրենների դեպքում ստացվում են բենզոլում, իսկ դիքլորբուտենների դեպքում՝ դիօքսանում և դիմեթիլսուլֆօբսիդում: Ամենալավը շորորոդային ամոնիումային աղերից հանդիսանում է կատամին ԱԲ-ն:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES IN THE
PRESENCE OF INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

XI. A METHOD FOR MONOVINYLLACETYLENE PREPARATION BY
DEHYDROCHLORINATION OF UNSATURATED CHLORINE-CONTAINING
COMPOUNDS

I. M. ROSTOMIAN, A. G. ISRAELIAN, V. A. MATOSSIAN
and G. A. CHUKHAJIAN

Dehydrochlorination of unsaturated chlorine-containing compounds (α,β -chloroprene, 1,3-, 1,4- and 3,4-dichlorobutenes) by means of potassium and sodium hydroxides in various organic solvents and in the presence of certain quaternary ammonium compounds has been carried out. It has been shown that best results can be obtained using benzene, DMSO, and dioxane in the presence of catamine-AB.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 133 (1982).
2. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 201 (1982).
3. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1982).
4. М. Г. Воронкин, С. М. Шостаковский, В. Г. Козырев, Я. В. Арц, О. Б. Банникова, Г. Г. Болезина, Авт. свид. СССР № 484209, Бюлл. изобр. № 34 (1975).
5. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXXVIII. СИНТЕЗ ЛАКТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЙ ИЛИ БЕНЗОКСАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛЫ

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

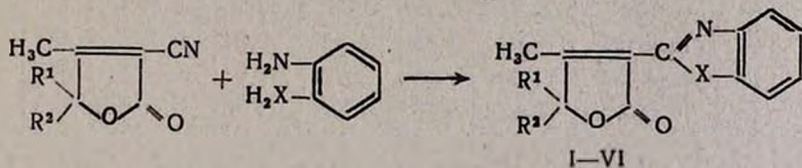
Поступило 30 VI 1983

Взаимодействием 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов с *o*-фенилендиамином или *o*-аминофенолом в присутствии фосфорной кислоты получены соединения, сочетающие непредельное лактонное кольцо с бензимидазольным и бензоксазольным циклами. Аналогичная реакция осуществлена с 3-циан-4,5-диметил-5,6-дигидропироном-2.

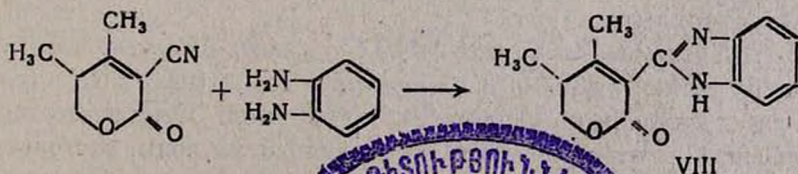
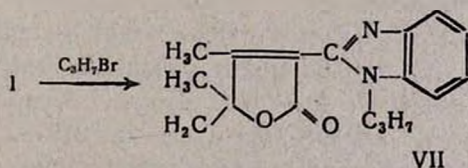
Табл. 1, библи. ссылок 5.

Среди производных бензимидазола и бензоксазола имеется немало соединений, обладающих интересными биологическими свойствами [1]. Настоящая работа является продолжением исследований в области непредельных γ - и δ -лактонов и посвящена синтезу соединений, сочетающих непредельное лактонное кольцо с бензимидазольным или бензоксазольным циклом, каждый из которых в отдельности обладает биологической активностью [2]. Реакцию осуществляли взаимодействием 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов [3] с *o*-фенилендиамином или *o*-аминофенолом в присутствии фосфорной кислоты при 200°. Выходы целевых продуктов 71—95%. Аналогичная реакция была проведена с 3-циан-4,5-диметил-5,6-дигидропироном-2 и *o*-фенилендиамином.

Полученные бензимидазолы идентифицированы в виде гидрохлоридов.



I—III, X=NH; IV—VI, X=O; I, IV, R¹=R²=CH₃; II, V, R¹=CH₃, R²=C₂H₅;
III, VI, R¹R²=(CH₂)₅



Строение полученных соединений доказано данными ИК спектроскопии, а также встречным синтезом I и IV из 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида [5] и *о*-фенилендиаминна или *о*-аминофенола, соответственно.

Алкилированием I бромистым пропилом получен *N*-пропилбензимидазол VII.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Чистота синтезированных бензимидазолов и бензоксазолов проверена хроматографированием на силуфол ИФ-254 в системе бензол—ацетон, 3:1, обнаружение—парами йода.

3-(Бензимидазол-2)-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолиды I—III. Смесь 0,04 моля 3-циан-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолида, 5 г (0,045 моля) *о*-фенилендиаминна и 15 г фосфорной кислоты нагревали при перемешивании при 200° 5 ч. После охлаждения полученные кристаллы промывали водой, 10% раствором углекислого калия, снова водой и перекристаллизовывали из спирта (табл.) В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения при 1620, 1680, 1760 и 3350 см^{-1} , характерные для C=C, C=N, NH связей и лактонного карбонила.

Таблица

Замещенные бутенолиды I—VIII

Соединение	Выхол. %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C
			C	H	N	C	H	N	
I	95	220	69,81	6,05	11,80	69,42	5,78	11,57	194—200
II	91	160—161	70,49	6,44	11,35	70,31	6,25	10,94	132—134
III	71	250—251	72,77	6,75	10,21	72,34	6,38	9,93	196—198
IV	84	152	69,44	5,65	5,34	69,13	5,45	5,76	—
V	76	100—101	70,66	7,33	5,75	70,04	7,00	5,43	—
VI	82	184—185	72,40	6,15	5,37	72,08	6,00	5,64	—
VIII	28	171—173	69,42	5,78	11,56	70,10	6,00	12,00	—

Гидрохлориды соединений I—III получены прикапыванием к их спиртовому раствору безводного этанола, насыщенного хлористым водородом до кислой реакции.

Встречный синтез I. Смесь 4 г (0,02 моля) 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, 2,2 г (0,02 моля) *о*-фенилендиаминна и 10 г фосфорной кислоты нагревали 4 ч при 200°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 4,4 г (92%) I с т. пл. 219—220° (из спирта), не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте.

3-(N-Пропилбензимидазол-2)-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид (VII). К горячему раствору (50—55°) алкоголята натрия (0,23 г Na в 5 мл абс. этанола) добавляли по каплям 2,42 г (0,01 моля) бромистого пропилла. Нагревали 5 ч, отгоняли спирт, добавляли 5 мл воды, экстрагировали

эфиром. Эфирный слой сушили над сульфатом магния, отгоняли растворитель, остаток перекристаллизовывали из спирта (табл.)

3-(Бензимидазол-2)-4,5-диметил-5,6-дигидропирон-2 (VIII). Аналогично I—III из 6,0 г (0,04 моля) 3-циан-4,5-диметил-5,6-дигидропирона-2, 2,5 г (0,045 моля) *o*-фенилендиамина и 15 г фосфорной кислоты получено 2,4 г (28%) VIII с т. пл. 171—173° (из спирта). В ИК спектрах соединений VIII имеются полосы поглощения при 1620, 1680, 1740 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей и лактонного карбонила.

3-(Бензоксазол-2)-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолиды (IV—VI) получены аналогично I—III (табл.). В ИК спектрах соединений IV—VI имеются полосы поглощения при 1620, 1680, 1760 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей и лактонного карбонила.

Встречный синтез IV проведен аналогично I. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՈՒՄ

LXXXVIII. ԲԵՆԶԻՄԻԴԱԶՈՒՄՆԵՆ ԵՎ ԲԵՆԶՕՔՍԱԶՈՒՄՆԵՆ ՕՂԱԿԵՐ
ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԱԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ, Ե. Գ. Ս. ՄԵԼԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3-ցիան-4,5,5-տրիալկիլբուտենոլիդները ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ *o*-ֆենիլենդիամինի և *o*-ամինոֆենոլի հետ առաջացնում են համապատասխան բենզիմիդազոլներ և բենզօքսազոլներ: Սինթեզված բենզիմիդազոլների հետ կատարված են ալկիլացման ռեակցիաներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXVIII. SYNTHESIS OF LACTONES CONTAINING BENZIMIDAZOLE
AND BENZOXAZOLE RINGS

A. A. AVETISSIAN, A. V. GALSTIAN and G. S. MELIKIAN

It has been shown that the corresponding benzimidazoles and benzoxazoles are formed by the interaction of 3-cyano-4,5,5-trialkylbutenolides with *o*-phenylenediamine and *o*-aminophenol in the presence of phosphoric acid. The synthesized benzimidazoles have been submitted to alkylation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Корнфорт, Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ, М., 1961, т. 5, стр. 340.
2. А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Усп. хим., 7, 1250 (1977).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. С. Меликян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, А. В. Галстян, Н. Г. Хачатрян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 34, 872 (1981).
5. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 963 (1970).

СИНТЕЗ СПИРОБИГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГИДРОТИОПИРАН-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

Р. А. КҰРОЯҢ, Г. М. СҢХЧЯҢ и С. А. ВАҢТАҢЯҢ

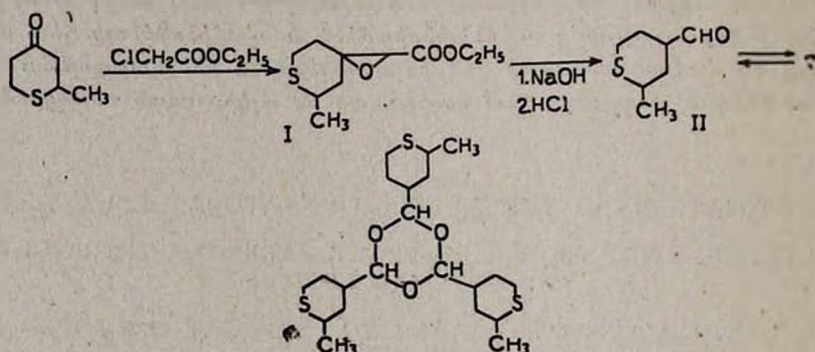
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна, Ереван

Поступило 28 IV 1983

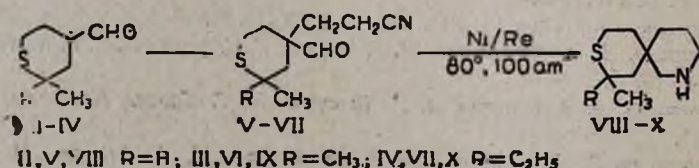
Цианэтилизированием и циклогидрированием тетрагидротиопиран-4-карбальдегидов разработан общий метод синтеза спиротетрагидротиопиранопиперидинов. Исследованы некоторые их превращения с целью выявления их биологических свойств.

Табл. 1, библиография 3.

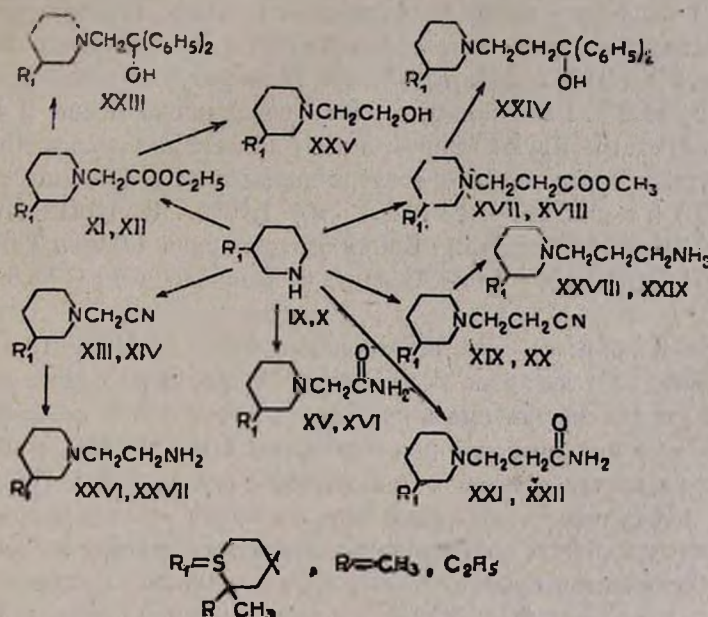
В продолжение работ по синтезу и изучению спиробигетероциклических соединений [1] нами разработан общий метод синтеза соединений, в которых сочленены тетрагидротиопирановый и пиперидиновый циклы. Для синтеза соединений указанного типа использованы альдегиды II—IV, из которых III, IV описаны ранее [2, 3], а II синтезирован по схеме:



Следует отметить, что альдегид II в течение одного дня тримеризуется в кристаллический продукт. В ИК и ПМР спектрах исчезают характерные поглощения альдегидной группы, а молекулярная масса, определенная масс-спектрометрически, составляет 432. Кроме того, при нагревании тримера в кислой среде получается исходный альдегид II. Цианэтилированные альдегиды V—VII циклогидрируются в условиях, описанных в [1], с образованием спиротетрагидротиопиранопиперидинов VIII—X по схеме:



С целью изучения биологических свойств на основе синтезированных спиробигетероциклических соединений получен ряд производных, в которых функциональные группы удалены друг от друга различным числом метиленовых групп. Так, при взаимодействии IX, X с этилбром-ацетатом и эфиром акриловой кислоты образуются соответственно XI, XII, XVII, XVIII, которые переведены в аминоспирты XXIII—XXV взаимодействием с фениллитием или гидрированием сложноэфирной группы алюмогидридом лития (АГЛ). Спироамины IX, X легко реагируют с хлорацетонитрилом с образованием аминонитрилов XIII, XIV, цианэтилируются акрилонитрилом в аминонитрилы XIX, XX, которые гидрированы АГЛ до диаминов XXVI—XXIX. Аминоамиды XV, XVI, XXI, XXII получены взаимодействием IX, X с хлорацетамидом и акриламидом, соответственно.



Чистота полученных соединений установлена ГЖХ, а структура подтверждена ИК, ПМР и масс-спектроскопическими методами анализа.

Биологические исследования гидрохлоридов отмеченных ниже соединений проводились в биологических лабораториях ИТОХ, АН Арм.ССР. Антибактериальное действие гидрохлоридов IX, XI, XIII, XVII—XIX, XXI, XXIII—XXVI, XXVIII испытано методом серийных разведений на мясопептонном агаре в отношении стафилококка и дизентерийной палочки Флекснера. Соединения не проявляют антибактериальной активности. Гидрохлориды XII, XIV, XX, XXIII, XXIV не обладают жаропонижающим действием при дрожжевой лихорадке у крыс. Гидрохлориды IX и XXVI оказывают возбуждающее действие на поведение животных, они не действуют на апоморфиновую гипотермию и стереотипию, гидрохлорид IX обладает сильным гипотермическим действием.

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на MX 1320 с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник, ПМР спектры получены на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС. ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонка 120×0,3 см, неподвижная фаза «Silicon Elastomer E-301» 6% на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Температура 200—216°. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/ч.

Этиловый эфир 5-метил-1-окса-6-тиаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты (I). К суспензии натрия, полученной из 18,4 г (0,8 г-ат) натрия в 200 мл сухого толуола, добавляют при 20° 15—20 мл смеси, приготовленной из 104 г (0,8 моля) 2-метил-4-тетрагидротиопирана и 98 г (0,8 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты. После начала реакции реакционную смесь охлаждают до 15° и прикапывают остальную часть смеси с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25°. Реакционную массу перемешивают еще 2 ч, промывают водой, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом натрия. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 112 г (65%) I, т. кип. 161—163°/3 мм, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 1,1412. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1740 (C=O сл. эф.) Время удерживания 1,9 мин/200°. Найдено %: С 55,33; Н 7,30; S 14,65. C₁₀H₁₆O₃S. Вычислено %: С 55,52; Н 7,45; S 14,82.

2-Метил-4-формилтетрагидротиопиран (II). К 110 г (0,5 моля) I прикапывают эквимольное количество 25% раствора едкого натра при 65—70° и перемешивают смесь при этой температуре 3 ч. Затем к реакционной массе прикапывают при охлаждении 160 мл 18% соляной кислоты, экстрагируют эфиром и промывают дважды водой. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток нагревают при пониженном давлении, постепенно повышая температуру до 250° в течение 2 ч. Отогранный продукт подвергают повторной перегонке, собирая фракцию, кипящую при 93—97°/5 мм. Получено 26,6 г (37%) II, n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 1,0705. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720 (C=O альд.), 2720 (C—H альд.). Найдено %: С 58,19; Н 8,20; S 22,15. C₇H₁₂OS. Вычислено %: С 58,29; Н 8,38; S 22,23.

При стоянии II очень быстро тримеризуется. Т. пл. 149—151° (гексан). В ИК спектре исчезают полосы поглощения, характерные для альдегидной группы, m/e 432. Найдено %: С 58,20; Н 8,50; S 22,06. C₂₁H₃₆O₃S₃. Вычислено %: С 58,29; Н 8,38; S 22,23.

Деполимеризация тримера II. Смесь 1 г (0,0023 моля) тримера II и 7,5 мл 18% соляной кислоты кипятят 5 ч. Нейтрализуют пошашом, экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 0,5 г (50%) II, т. кип. 82—87°/2 мм, n_D^{20} 1,5120. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720 (C=O альд.), 2730—2740 (C—H альд.).

2-Метил-4-β-цианоэтил-4-формилтетрагидротиопиран (V). К смеси 21,2 г (0,4 моля) овежеперегнанного акрилонитрила, 3,5 г порошко-

разного едкого кали в 80 мл сухого бензола прикапывают 25,8 г (0,18 моля) II с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 30°, после чего нагревают массу при 50° 5 ч. Экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом натрия. Отгоняв растворители, остаток перегоняют в вакууме. Получают 15,8 г (44%) V, т. кип. 175—177°/2,5 мм, n_D^{20} 1,5180, d_4^{20} 1,1051. Найдено %: С 60,81; Н 7,52; N 7,01; S 16,15. $C_{10}H_{13}NOS$. Вычислено %: С 60,97; Н 7,67; N 7,11; S 16,27. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2275 ($C\equiv N$), 1730—1740 ($C=O$ альд.), 2720—2730 ($C-H$ альд.). Время удерживания 2 мин/214°.

2-Метил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (VIII). В автоклаве циклогидрируют при 80° и 100 атм 12,6 г (0,064 моля) V в 80 мл абс. этанола в присутствии 4,5 г никелевого катализатора Ренея 8 ч. По окончании раствор фильтруют, удаляют спирт, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,3 г (28%) VIII, т. кип. 117—119°/2 мм, n_D^{20} 1,5290, d_4^{20} 0,7633. Найдено %: С 65,20; Н 10,20; N 7,66; S 17,25. $C_{10}H_{13}NS$. Вычислено %: С 65,34; Н 10,33; N 7,56; S 17,31. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290—3320 (NH), m/e 185. Время удерживания 1,7 мин/212°.

2,2-Диметил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (IX). В автоклаве циклогидрируют аналогично VIII 57 г (0,27 моля) VI в 200 мл абс. этанола в присутствии 12 г никелевого катализатора Ренея. Получают 27 г (54%) IX, т. кип. 104—106°/1 мм, n_D^{20} 1,5280, d_4^{20} 1,0262. Найдено %: С 65,59; Н 10,52; N 6,87; S 16,23. $C_{11}H_{21}NS$. Вычислено %: С 65,77; Н 10,62; N 7,02; S 16,08. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310—3320 (NH), m/e 199. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,30 с ($2,2-CH_3$), 1,1—1,79 м ($1,5,10,11-CH_2$), 2,30—2,90 м ($4,7,9-CH_2$), 3,30 с (NH). Время удерживания 1,7 мин/205°. Гидрохлорид, т. пл. 174—175°.

2-Метил-2-этил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (X). Аналогично IX из 11,5 г (0,05 моля) VII в 50 мл абс. этанола в присутствии 3 г никелевого катализатора Ренея получено 5,2 г (49%) X, т. кип. 137—139°/1 мм, n_D^{20} 1,5250, d_4^{20} 1,0167. Найдено %: С 67,38; Н 10,72; N 6,43; S 15,11. $C_{13}H_{23}NS$. Вычислено %: С 67,54; Н 10,86; N 6,56; S 15,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300—3310 (NH), m/e 213. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2—1,5 с ($2-CH_3$), 0,93 [2- CH_3 (C_2H_5)], 2,30—2,90 м ($4,7,9-CH_2$), 1,30—1,90 м ($1,5,10,11-CH_2$). Время удерживания 1,9 мин/214°. Гидрохлорид, сильно гигроскопичен.

2,2-Диметил-8-карбэтоксиметил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XI). К смеси 5 г поташа, 10 мл 76% этанола, 4,9 г (0,025 моля) IX прикапывают 4,3 г (0,025 моля) этилбромацетата, кипятят смесь 4—5 ч. По окончании нагревания удаляют этанол, остаток обрабатывают разб. (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, солянокислый раствор подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,8 г (54%) XI, т. кип. 165—168°/1 мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 1,0391. Найдено %: С 63,20; Н 9,37; N 4,81; S 11,03. $C_{15}H_{27}NSO_2$. Вычислено %: С 63,06; Н 9,53; N 4,90; S 11,23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 ($C=O$ сл. эф.), m/e 285. Время удерживания 4,1 мин/216°. Гидрохлорид, сильно гигроскопичен.

2-Метил-2-этил-8-карбэтоксиметил-3-тиа-8-азаспиро (5,5) ундекан (XII). Аналогично XI из 2,1 г (0,01 моля) X и 1,7 г (0,01 моля) этилбромацетата, 2,5 г поташа и 9,5 мл 76% этилового спирта получают 1,2 г (40%) XII, т. кип. 180—183°/3 мм, n_D^{20} 1,5110, d_4^{20} 1,0526. Найдено %: C 64,11; H 9,60; N 4,52; S 10,60. $C_{16}H_{28}NSO_2$. Вычислено %: C 64,17; H 9,76; N 4,68; S 10,71. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (C=O сл. эф.). Гидрохлорид, т. пл. 120—122°.

2,2-Диметил-8-цианометил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XIII). К смеси 5 г поташа, 2,5 мл воды, 10 мл ацетонитрила и 4,9 г (0,025 моля) IX прикапывают 1,8 г (0,025 моля) хлорацетонитрила и нагревают смесь при 70—75° 5—6 ч. Затем смесь охлаждают, подкисляют разб. (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Солянокислый раствор подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом натрия. Отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,9 г (65%) XIII, т. кип. 177—179°/2 мм, n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 1,0518. Найдено %: C 65,29; H 9,15; N 11,67; S 13,60. $C_{13}H_{22}N_2S$. Вычислено %: C 65,47; H 9,30; N 11,75; S 13,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2245 (C≡N), m/e 238. Гидрохлорид, т. пл. 203—204°.

2-Метил-2-этил-8-цианометил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XIV). Аналогично XIII из 3,2 г (0,015 моля) X и 1 г (0,015 моля) хлорацетонитрила получено 2,5 г (67%) XIV, т. кип. 174—176°/2 мм, n_D^{20} 1,5205, d_4^{20} 1,0344. Найдено %: C 66,80; H 9,40; N 11,21; S 12,55; $C_{14}H_{24}N_2S$. Вычислено %: C 66,61; H 9,58; N 11,09; S 12,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250 (C≡N). Гидрохлорид, т. пл. 133—135°.

2,2-Диметил-8-карбамоилметил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XV). Аналогично XIII из 3 г (0,015 моля) IX и 1,4 г (0,015 моля) α -хлорацетамида получено 2,5 г (65%) XV, т. кип. 210—213°/1 мм, т. пл. 126—128° (спирт—вода, 1:2). Найдено %: C 57,10; H 8,69; N 10,11; S 11,58. $C_{13}H_{24}N_2SO$. Вычислено %: C 57,29; H 8,88; N 10,28; S 11,77. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680—1690 (C=O амид.), 3335, 3430 (NH₂ амид.). m/e 256.

2-Метил-2-этил-8-карбамоилметил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XVI). Из 2,1 г (0,01 моля) X и 0,95 г (0,01 моля) α -хлорацетамида аналогично XIII получают 1,5 г (55%) XVI, т. кип. 217—220°/1 мм, n_D^{20} 1,5220, d_4^{20} 1,0585. Найдено %: C 62,01; H 9,50; N 10,25; S 11,68. $C_{14}H_{26}N_2SO$. Вычислено %: C 62,17; H 9,69; N 10,36; S 11,86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O амид.), 3420—3440 (NH₂ амид.), m/e 270. Гидрохлорид, т. пл. 111—112°.

2,2-Диметил-8-β-карбметоксиэтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XVII). Смесь 3,8 г (0,02 моля) IX и 1,8 г (0,022 моля) метилакрилата нагревают 6 ч при 90—95°, после чего перегоняют в вакууме. Получают 4 г (70%) XVII, т. кип. 160—163°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5130, d_4^{20} 1,0622. Найдено %: C 63,20; H 9,40; N 4,91; S 11,09. $C_{15}H_{27}NSO_2$. Вычислено %: C 63,06; H 9,53; N 4,90; S 11,23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745 (C=O сл. эф.). Время удерживания 4,4 мин/214°. Гидрохлорид, т. пл. 183,5—185,5°.

2-Метил-2-этил-8-β-карб.метоксиэтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XVIII). Аналогично XVII из 1,5 г (0,007 моля) X и 0,8 г (0,01 моля) метилакрилата получено 1,5 г (75%) XVIII, т. кип. 170—174°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5115, d_4^{20} 1,0526. Найдено %: С 64,20; Н 9,60; N 4,49; S 10,52. $C_{18}H_{22}NSO_2$. Вычислено %: С 64,16; Н 9,76; N 4,67; S 10,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745 (C=O сл. эф.). Гидрохлорид, т. пл. 180—182°.

2,2-Диметил-8-β-цианозтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XIX). Смесь 3,8 г (0,02 моля) IX и 1,2 г (0,022 моля) акрилонитрила нагревают при 100° 5 ч, после чего перегоняют в вакууме. Получают 3,7 г (74%) XIX, т. кип. 182—185°/1 мм, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,0394. Найдено %: С 66,75; Н 9,70; N 11,23; S 12,55. $C_{14}H_{14}N_2S$. Вычислено %: С 66,55; Н 9,58; N 11,09; S 12,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2270 (C≡N), m/e 252. Гидрохлорид, т. пл. 192—194°.

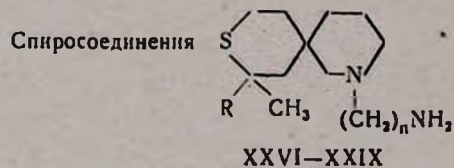
2-Метил-2-этил-8-β-цианозтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XX). Из 3,2 г (0,015 моля) X и 1 г (0,02 моля) акрилонитрила аналогично XIX получают 3 г (70%) XX, т. кип. 198—200°/4 мм, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,0330. Найдено %: С 67,45; Н 9,68; N 10,36; S 12,00. $C_{15}H_{18}N_2S$. Вычислено %: С 67,61; Н 9,83; N 10,51; S 12,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2265 (C≡N). Гидрохлорид, т. пл. 138—140°.

2,2-Диметил-8-β-карбамоилэтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXI). Смесь 1 г (0,015 моля) акриламида и 3 г (0,015 моля) IX нагревают 6 ч при 100—105°, затем перегоняют в вакууме. Получают 2,7 г (67%) XXI, т. кип. 220—223°/2 мм, n_D^{20} 1,5335, d_4^{20} 1,0780. Найдено %: С 58,51; Н 9,02; N 9,60; S 11,05. $C_{14}H_{18}N_2SO$. Вычислено %: С 58,68; Н 9,15; N 9,78; S 11,19. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660—1670 (C=O амид.), 3200, 3320 (NH₂ амид.). Гидрохлорид, т. пл. 82—84°.

2-Метил-2-этил-8-β-карбамоилэтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXII). Аналогично XXI из 1 г (0,015 моля) акриламида и 3,2 г (0,015 моля) X получено 1,4 г (33%) XXII, т. кип. 175—178°/1 мм, n_D^{20} 1,5230, d_4^{20} 1,0528. Найдено %: С 63,20; Н 10,05; N 9,70; S 11,07. $C_{15}H_{18}N_2SO$. Вычислено %: С 63,33; Н 9,92; N 9,84; S 11,27. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665—1680 (C=O амид.), 3195, 3320 (NH₂ амид.). Гидрохлорид, т. пл. 138—140°.

2,2-Диметил-8-(β-окси-β,β-дифенилэтил)-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXIII). К эфирному раствору 3,6 г (0,013 моля) XI в среде азота прикапывают эфирный раствор 5,4 г (0,065 моля) свежеприготовленного из 10,2 г (0,065 моля) бромбензола и 0,9 г (0,13 г-ат) лития фениллития. Затем смесь кипятят 6—7 ч, охладив, обрабатывают водой, эфирный слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,9 г (37%) XXIII, т. кип. 237—240°/2 мм, n_D^{20} 1,5675, вязкая масса. Найдено %: С 75,75; Н 8,27; N 3,44; S 8,11. $C_{23}H_{23}NSO$. Вычислено %: С 75,90; Н 8,40; N 3,54; S 8,10. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1605 (C=C аром.) 3320—3380 (ОН). Гидрохлорид, т. пл. 111—113°.

2,2-Диметил-8-(γ-окси-γ,γ-дифенилпропил)-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXIV). Аналогично XXIII из 3,6 г (0,013 моля) XVII и 5,4 г (0,065 моля) свежеприготовленного фениллития, полученного из 10,2 г



Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, cm ⁻¹ ; (NH ₂ амин)	Найдено, %				Вычислено, %				Т. пл. гидро- хлоридов, °C
								C	H	N	S	C	H	N	S	
XXVI	2	CH ₃	83	176—178,2,5	1,5250	1,0135	3290—3370	64,25	10,62	11,39	13,20	64,4	10,80	11,55	13,22	222—224
XXVII	2	C ₂ H ₅	60	168—169/1,5	1,5220	1,0039	3350—3370	65,39	10,90	10,75	12,36	65,56	11,00	10,92	12,50	106—108
XXVIII	3	CH ₃	60	171—173/1	1,5250	1,0085	3280, 3360	65,40	10,82	10,78	12,32	65,56	11,00	10,92	12,50	102—104
XXIX	3	C ₂ H ₅	64	174—178/1	1,5240	1,0028	3310, 3375	66,48	11,19	10,38	11,70	66,60	11,17	10,35	11,85	144—146

(0,065 моля) бромбензола и 0,9 г (0,13 г-ат) лития, получено 2,9 г (55%) XXIV, т. пл. 115—116° (декан.), Найдено %: С 76,09; Н 8,45; N 3,25; S 7,63. $C_{28}H_{35}NSO$. Вычислено %: С 76,23; Н 8,61; N 3,41; S 7,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1605 (C=C аром.). Гидрохлорид, т. пл. 121—122°.

2,2-Диметил-8- β -оксиэтил-3-тиа-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXV). К эфирному раствору 0,37 г (0,01 моля) АГЛ при $-10 \div -5^\circ$ прикапывают эфирный раствор 1,5 г (0,005 моля) XI, затем массу перемешивают при 0° 1 ч, после чего при -5° прикапывают последовательно 0,37 мл воды, 0,37 мл 15% раствора едкого натра, 1,1 мл воды и перемешивание продолжают при 0° еще 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 0,9 г (75%) XXV, т. кип. $170-173^\circ/1,5$ мм, n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,0382. Найдено %: С 63,55; Н 10,19; N 5,61; S 13,05. $C_{13}H_{15}NSO$. Вычислено %: С 63,73; Н 10,35; N 5,75; S 13,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430—3440 (ОН), m/e 243. Время удерживания 2,7 мин/213°. Гидрохлорид, т. пл. 127—129°.

Аналогично получены XXVI—XXIX, выходы и некоторые физико-химические константы которых приведены в таблице.

**ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈԹԻՈՊԻՐԱՆ-4-ԿԱՐԲԱԼԴԵԶԻԴԻՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՍՊԻՐՈԲԻԴԵՏԵՏՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բ. Հ. ԿՈՐՈՅԱՆ, Դ. Մ. ՍՆԽՉՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Տետրահիդրոպիրան-4-կարբալդեհիդների ցիանէթիլացման և ցիկլոհիդրոլիզման ճանապարհով մշակված է սպիրոտետրահիդրոթիոպիրանոպիրիդինների սինթեզի ընդհանուր եղանակ: Իրականացված են այդ սպիրոամինների մի քանի փոխարկումներ նրանց կենսաբանական վարքը պարզաբանելու նպատակով:

**SYNTHESIS AND CERTAIN PROPERTIES OF
SPIROBIHETEROCYCLES OBTAINED ON THE BASIS OF
TETRAHYDROTHIOPYRAN-4-CARBALDEHYDES**

R. A. KUROYAN, G. M. SNKHCHIAN and S. A. VARDANIAN

A general method for the synthesis of spirotetrahydrothiopyranopiperidine has been elaborated based on the cyanoethylation and cyclohydrogenation of tetrahydrothiopyran-4-carbaldehydes. The obtained spiroamines have been subjected to a number of transformations with the purpose of elucidation their biological behaviour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, Г. М. Снхчян, С. А. Вартамян, Р. В. Пароникян, Арм. хим. ж., 35, 651 (1982).
2. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
3. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 32, 546 (1979).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Э. А. БАДОЯН и Ж. В. КАРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IV 1983

Исследована анионная сополимеризация бензальдегида с акрилонитрилом под действием литий- и натрийнафталинов в диметилформамиде (ДМФА), толуоле и тетрагидрофуране под действием алкоголятов лития и натрия в массе и ДМФА. Получены соответствующие сополимеры и определены эффективные константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 5, библиограф. ссылок 12.

Катионная сополимеризация ароматических альдегидов с виниловыми мономерами довольно подробно исследована в [1—3], их анионная сополимеризация с невиниловыми мономерами (дикетены, изоцианаты) — в [4, 5].

В литературе отсутствуют данные о возможности анионной сополимеризации ароматических альдегидов с виниловыми мономерами. Лишь в одном французском патенте [6] описано получение блоксополимеров при взаимодействии ароматических альдегидов с живыми полимерами виниловых и диеновых мономеров. Однако возможность получения таких блоксополимеров исключается, т. к. ароматические моноальдегиды не полимеризуются [7, 8].

В данной работе исследована сополимеризация бензальдегида (БА) с акрилонитрилом (АКН) под действием алкоголятов щелочных металлов, а также их комплексов с нафталином (табл. 1—4).

Предварительно исследована сополимеризация эквимольных смесей БА с АКН под действием различных катализаторов в разных условиях (табл. 1). Из данных таблицы следует, что при проведении сополимеризации в ДМФА состав сополимера в зависимости от природы катализатора изменяется мало, а в толуоле с литиевым катализатором количество БА в сополимере уменьшается по сравнению с натриевым катализатором.

Из ИК спектральных данных полученных сополимеров вытекает, что АКН реагирует в основном за счет винильной группы (в спектре интенсивная полоса поглощения $C\equiv N$ группы при 2210 и 2240 cm^{-1}), а бензальдегид — за счет альдегидной группы (поглощение CO связи при 1100 cm^{-1}). Сказанное подтверждается и ПМР спектрами сополимера (рис.), т. е. δ : 2,2—3,3 (аромат. протоны), 4—4,15 и 4,95—5,65 (протоны *a*) и 5,65—8 (протоны *b*, *c*, *d*, *e* акрилонитрильных фрагментов). Несмотря на то, что сдвиги протонов акрилонитрильных фрагментов четко не разделяются, можно полагать, что $\tau=5,65$ —6,0 м. д. с центром сдвига 5,85 м. д. — часть сдвига протонов (*a*), а $\tau>7,5$ м. д. — протонов (*e*).

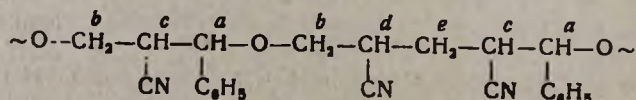


Таблица 1

Сополимеризация эквимольных смесей БА и АкН под действием различных катализаторов (1 мол. %) в разных условиях

Количество растворителя на 0,1 моля реакционной смеси, мл	Растворитель	Катализатор	Температура, °C	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол доли БА в сополимере
20	ДМФА	LiOC_2H_5	-30	8,5	9,4	9,40	0,48
20	"	$\text{LiOC}(\text{CH}_3)_3$	-30	8,3	1,3	8,53	0,52
20	"	$\text{NaO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-30	8,3	8,3	9,25	0,47
20	"	$\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$	0	116	20,6	11,10	0,41**
20	"	LiH	$-33 \pm 2^*$	162	14,5	10,40	0,44**
40	"	NaCN	-30	7	2,1	10,86 11,30	0,44
—	—	Li нафт	-2	116	2	14,60	0,31
—	—	Na нафт	-2	116	2	10,80	0,42
10	толуол	"	-70	20	6,4	8,20	0,54
10	"	Li нафт	-70	21	0,6	14,00	0,31
10	ТТФ	"	-70	19	17	—	—
10	"	Na нафт	-70	20	0,4	—	—

* После 22 ч реакционная смесь оставлена при -2° .

** $[\eta] = 0,03 \text{ дЛ/г}$ в ацетоне при 25° .

*** $[\eta] = 0,024 \text{ дЛ/г}$ в ацетоне при 25° .

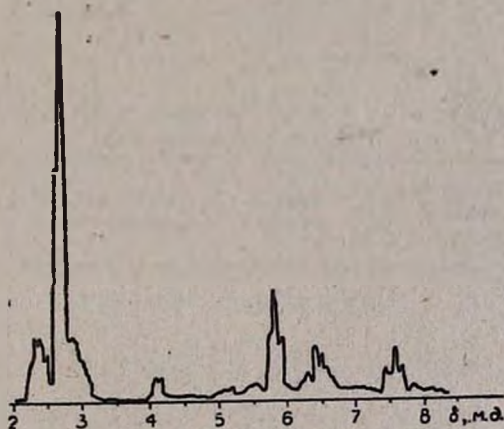


Рис. ПМР спектр сополимера БА с АкН, полученный при $-33 \pm 2^\circ$, в ДМФА под действием комплекса лития с нафталином (содержание БА в сополимере 45 мол. %).

Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА с АкН под действием этилата лития и трет. бутилата натрия в массе и ДМФА при 0° (табл. 2,3), а также литий- и натрийнафталиновых комплексов при $-33 \pm 2^\circ$ в ДМФА (табл. 4).

Составы сополимеров определены по содержанию азота в сополимерах.

Таблица 2

Сополимеризация БА с А_кН в массе при 0°
под действием этилата лития (2 мол. %)

Мол. доли БА в ис- ходной смеси	Продолжи- тельность реакции, ч	% пре- вращения	% N в со- полимере	Мол. доли БА в со- полимере
0,17	4,3	14,0	12,80	0,35
0,30	3,3	1,0	12,57	0,36
0,50*	96	—	11,67	0,39
0,52	69	9,6	10,84	0,42
0,74	69	2,0	9,30	0,49

* Взят 1 мол. % катализатора.

Таблица 3

Сополимеризация БА с А_кН под действием трет. бутилата натрия
(1 мол. %) в ДМФА (на 0,1 моля смеси мономеров 20 мл ДМФА) при 0°

Мол. доли БА в ис- ходной смеси	Продолжи- тельность реакции, ч	% превра- щения	% N в со- полимере	Мол. доли БА в со- полимере
0,20	21	19,5	14,83	0,29
0,37	21	24,5	10,40	0,44
0,48	116	20,5	11,10	0,41
0,59	50	—	8,83	0,51
0,72	2	0,6	8,86	0,50

Таблица 4

Сополимеризация БА с А_кН в ДМФА при $-33 \pm 2^\circ$ под действием
1 мол. % катализаторов

Мол. доли БА в ис- ходной смеси	Продолжи- тельность реакции, ч	% превра- щения	% N в со- полимере	Мол. доли БА в со- полимере
--	--------------------------------------	--------------------	-----------------------	-----------------------------------

Н а т р и й н а ф т а л и н

0,1	3,2	44,0	22,2; 21,8	0,1
0,17	5	44,8	21,2	0,11*
0,23	5,3	5,1	12,5	0,36
0,32	6	24,3	9,8	0,46
0,47	4,4	1,1	8,9	0,51
0,7	6,6	11,6	8,6	0,52
0,81	18	3,7	8,3	0,53

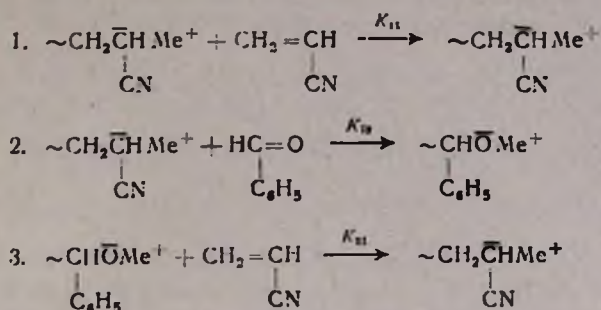
Л и т и й н а ф т а л и н

0,1	15	2,5	15,8	0,27
0,16	6 5	2,4	14,7	0,30
0,22	5	6,1	9,3	0,49
0,34	23	8,1	8,4	0,52**
0,62	24	3,1	8,4	0,52
0,85	19	1,1	7,2	0,55

* $[\eta] = 0,036$ дл/г, в ацетоне при 20°.

** $[\eta] = 0,033$ дл/г, в ацетоне при 25°.

На основе полученных данных принимается следующая схема роста цепи при сополимеризации БА с АкН:



Согласно этой схеме, реакциям роста цепи соответствует уравнение Майо и Льюиса, когда $r_2 = 0$

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + r_1 S, \quad \text{где } r_1 = K_{11}/K_{13}; \quad S = [M_1]/[M_2]$$

По данным зависимости состава сополимера от состава исходной смеси по вышеприведенному уравнению графическим методом определены значения констант r_1 (табл. 5), из которых следует, что БА активнее АкН при реакции с акрилонитрильным активным центром и не присоединяется к собственному активному центру.

Таблица 5
Значение эффективных констант сополимеризации

Катализатор	Растворитель	Температура реакции, °C	r_1
LiOC_2H_5	—	0	0,30
$\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$	ДМФА	0	0,22
$\text{Na}^+(\text{C}_{10}\text{H}_8)$	.	-33 ± 2	0,23
$\text{Li}^+(\text{C}_{10}\text{H}_8)$	.	-33 ± 2	0,13

Определены характеристические вязкости некоторых сополимеров, изменяющиеся в пределах 0,024 (цианид натрия)—0,036 (натрийнафталин).

Из-за низкой молекулярной массы полученных сополимеров константы можно считать эффективными.

Экспериментальная часть

Очистка БА проведена по [2], АкН — по [9], получение алкоголятов и нафталиновых комплексов лития и натрия проведено по [10, 11], соответственно. Сополимеризация проведена по прописи [2]. Полученные сополимеры трижды переосаждены из ацетонового раствора 47% этанолом. Катализаторы разложены путем добавления эквивалентного количеству катализатора 0,1 N раствора соляной кислоты. Все сополимеры высушены до постоянного веса при 50°/1,5 КПа. Характеристическая

вязкость определена на вискозиметре Уббелюде [12]. ИК спектры сняты в виде пленки на кристалле KBr на спектрофотометре UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Hitachi—Perkin—Elmer R-20 B» с рабочей частотой 60 МГц в дейтерохлороформе, температура 34°, внутренний стандарт ГМДС.

ԲԵՆԶԱԼԴԵԻԴԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄՆ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Հ. Ա. ԲԱԴՈՅԱՆ Լ Ժ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բենզալդեհիդի համապոլիմերացումն ալրիոնիտրիլի հետ անիոնային մեխանիզմով տարբեր լուծիչներում: Գտնված է, որ ալրիոնիտրիլի ակտիվ կենտրոնի հետ ուսկցվելիս բենզալդեհիդն ավելի ակտիվ է, քան ալրիոնիտրիլը:

Որոշված են համապոլիմերացման էֆեկտիվ հաստատունները:

COPOLYMERIZATION OF BENZALDEHYDE WITH ACRYLONITRILE

A. A. DURGARIAN, R. A. ARAKELIAN, E. A. BADOYAN
and Zh. V. KARAPETIAN

The copolymerization of benzaldehyde with acrylonitrile by anionic mechanism in various solvents has been studied.

Benzaldehyde has been found to be more active than acrylonitrile on reacting with acrylonitrile active centers. The copolymer effective constants have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. О. Агумян, А. С. Григорян, ВМС, 10В, 483 (1968).
2. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 31, 381 (1978).
3. Ch. Aso, S. Tagami, T. Kuntake, Kobunshi Kagaku, 23, 63 (1966).
4. G. Natta, G. Mezzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, J. Am. Chem. Soc., 82, 5511 (1960).
5. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Г. И. Дрягилева, ДАН СССР, 171, 1105 (1960).
6. N. V. d'Pont de Nemourss, 1357, 937 (1962).
7. Ch. Aso, S. Tagami, T. Kuntake, J. Polymer. Sci., A-1, 7, 497 (1969).
8. R. Raff, J. L. Cook, B. V. Ettling, J. Polymer. Sci., A, 3511 (1965).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 226 (1976).
10. И. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кошечков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 638.
11. У. Сёренсон, Т. Кемпбелл, Препаративные методы химии полимеров, М., ИЛ, вып. 2, 1963, стр. 242.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. Н. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 301.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

В. Г. ХАРАТЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и В. Б. ГАВАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1983

С использованием различных методов (ТГА на воздухе и в токе азота, ИК спектроскопии, вакуум-манометрия, рН-метрия) изучено влияние полипропаргиланилина на термическую и термоокислительную деградацию полихлоропрена. Показано, что небольшое количество (2 вес.%) полипропаргиланилина и полидипропаргиланилина ингибирует окислительные процессы в полихлоропрене и несколько повышает термостойкость полихлоропрена.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

Изделия на основе полихлоропрена (ПХП) эксплуатируются при самых различных условиях и могут подвергаться механическим, химическим, термическим и другим воздействиям, приводящим к старению полимера. В связи с этим вопросы стабилизации ПХП весьма актуальны.

Для улучшения и сохранения свойств ПХП на практике широко применяются такие низкомолекулярные стабилизаторы, как неозон Д, НГ-2246, П-23 и др. Известно [1], что стабилизирующими свойствами обладают и полимеры с системой сопряжения. Преимущества высокомолекулярных стабилизаторов по сравнению с низкомолекулярными подробно рассмотрены в работе [2].

Представляло интерес исследовать влияние полипропаргиланилина (ППА) и полидипропаргиланилина (ПДПА) на термическую и термоокислительную деградацию ПХП, что позволило бы выяснить полный спектр воздействия ППА и ПДПА. В настоящей работе проведено сравнительное исследование термической и термоокислительной деградации ПХП без каких-либо добавок (ПХП-1) и ПХП, содержащего 2 вес.% ППА (ПХП-2) и 2 вес.% ПДПА (ПХП-3). По данным ТГА (рис. 1), термическое разложение ПХП-1 (1% потери веса) начинается при 210°, а ПХП-2—при 215—220°, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте ППА. Аналогичный эффект наблюдается и при сравнении начал термического разложения ПХП-1 и ПХП-3.

Известно [1], что полисопряженные системы легко взаимодействуют с различными радикальными системами, в том числе и с кислородом воздуха, что приводит к окислительному старению полимеров. Представляло интерес исследовать влияние ППА на термическое поведение ПХП и в инертной среде, т. к. можно было предположить, что аминные группы, входящие в структуру ППА, могут, как и другие низкомолекулярные амины, оказывать стабилизирующее влияние на термостойкость ПХП.

Дальнейшие термогравиметрические исследования показали, что (рис. 1) среда не оказывает влияния на начало термодеструкции ПХП-1 и ПХП-2. С повышением температуры до 300° кривые ТГ для ПХП-1 в двух различных средах практически совпадают, однако в среде азота полностью исчезает экзотермический эффект (начало 260°), присутствующий на кривых ДТА ПХП-1 на воздухе. Указанный экзотермический эффект обусловлен присоединением кислорода воздуха к полимерной матрице с образованием кислородсодержащих групп. После интенсивного дегидрохлорирования (начало экзотермического пика 300°) в инертной среде исчезает и дальнейшее окисление полимера на воздухе (начало экзотермического пика 440°). Тепловые эффекты, наблюдаемые во время термоокисления ПХП, подробно изучены в [3].

Повышение температуры до 150° не приводит к заметным изменениям на ТГ кривых ПХП-1 и ПХП-2, хотя, по литературным данным [4], при таких условиях в полимерной матрице происходят химические и структурные изменения.

В работе [5] кинетическим параметром для индукционного периода окисления полимера принято время (τ), за которое оптическая плот-

ность кислородсодержащих групп ($\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$ и др.) достигает значения 0,1. Из рис. 2 видно, что τ для образца ПХП-1 равняется 1 ч, для ПХП-2—10 ч, а для ПХП-3—12 ч.

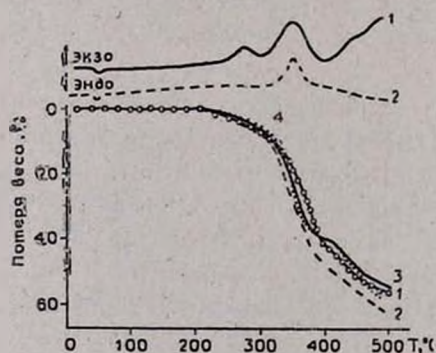


Рис. 1. Термогравиметрические кривые образцов ПХП-1 (1) и ПХП-2 (3) на воздухе, ПХП-1 (2) и ПХП-2 (4) в токе азота.

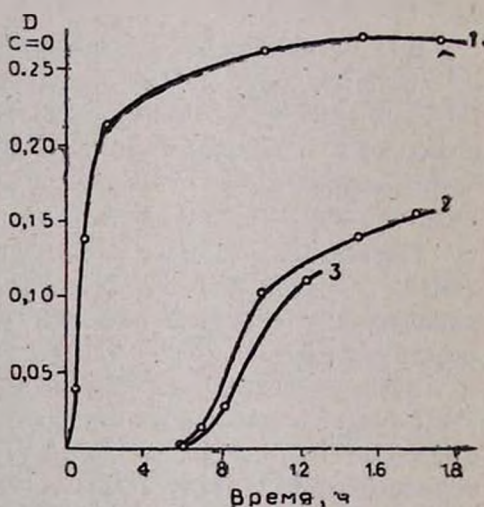


Рис. 2. Кривые образования $\text{C}=\text{O}$ групп на воздухе в образцах ПХП-1 (1), ПХП-2 (2), ПХП-3 (3) в условиях изотермического нагрева (100°).

Известно, что термическая обработка ПХП при температурах выше 150° сопровождается выделением ряда газообразных продуктов [6]. По данным вакуум-манометрического анализа (рис. 3), скорость и количество образовавшихся газообразных продуктов термического разложения для образца ПХП-2 по сравнению с ПХП-1 несколько больше. Про-

веденный изотермический нагрев образцов ПХП-1, ПХП-2, ПХП-3, ППА и ПДПА в вакууме показал (рис. 4), что и скорость, и общее количество потери веса для ППА и ПДПА в несколько раз больше по сравнению с теми же параметрами для ПХП-1, ПХП-2, ПХП-3.

Вероятно, наличие ППА в ПХП-2 и ПДПА в ПХП-3 является основной причиной увеличения количества газообразных продуктов во время термической деструкции ПХП-2 и ПХП-3 по сравнению с ПХП-1.

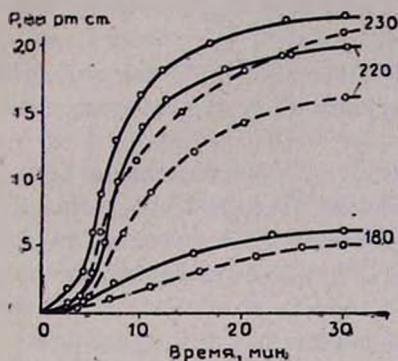


Рис. 3. Кривые газовыделения образцов ПХП-1 (---) и ПХП-2 (—) при различных температурах в вакууме.

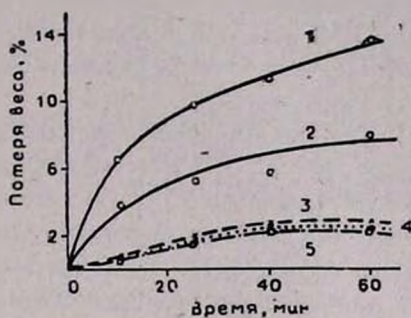


Рис. 4. Изотермические кривые потери веса образцов ППА (1), ПДПА (2), ПХП-1 (3), ПХП-2 (4), ПХП-3 (5) в вакууме при 200°.

Основным продуктом термодеструкции ПХП является хлористый водород [6], количество которого определяли рН-метрическим методом. Данные термического дегидрохлорирования ПХП-1 и ПХП-2 свидетельствуют о том, что присутствие ППА практически не оказывает влияния на количество выделившегося хлористого водорода. При повышении температуры от 200 до 220° количество HCl, выделившегося во время термодеструкции ПХП-1 и ПХП-2, находится в пределах 70—90 мг/г полимера. По-видимому, в условиях термического дегидрохлорирования аминные группы в ППА деструктируются, в результате чего и теряется способность ППА присоединять выделившийся хлористый водород. Начало термодеструкции ППА на воздухе 150°.

Таким образом, ППА и ПДПА оказывают некоторое стабилизирующее влияние на термостойкость ПХП и сдвигают начало термодеструкции ПХП в более высокую температурную область.

Экспериментальная часть

В работе использован ПХП марки «Наирит П» меркаптанового регулирования, являющийся единственной растворимой в органических растворителях маркой ПХП. Эмульсионную полимеризацию хлоропрена проводили при $40 \pm 1^\circ$ в литровой колбе в атмосфере воздуха по рецепту [7] при рН=10.

ПХП выделили из эмульсии с помощью водного раствора CaCl_2 в качестве коагулятора. После измельчения и тщательной промывки дистиллированной водой полученный светло-желтый полимерный продукт вы-

сушили при 40° и остаточном давлении 3 тор до постоянного веса. Молекулярную массу полимера определяли вискозиметрически в растворе бензола при 20°. Концентрация раствора полимера составляла 1,5%. Расчеты велись по формуле:

$$[\eta] = K \cdot M^a, \text{ где } [8] \quad K = 1,6 \cdot 10^{-4}, \text{ а } a = 0,70$$

и получили значение $[M] = 232800$.

ППА и ПДПА синтезированы по методике, описанной в работе [9]. Молекулярную массу ППА определяли в ТГФ на прецизионном эбулиометре марки ЭП-68, $M = 780$.

ППА и ПДПА в количестве 2 вес. % вводили в 3% раствор ПХП в CHCl_3 . Растворитель удаляли под вакуумом (3 тор) в течение нескольких часов при 20°.

ТГА полимерных образцов на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости нагрева 5°/мин в интервале 20—500°. ТГА полимерных образцов в инертной среде осуществляли на этом же дериватографе продуванием исследуемого вещества азотом. Скорость потока азота составляла 90 мл/мин и при помощи специальной приставки поддерживалась постоянной. Навеска полимерных образцов составляла около 100 мг.

При применении вакуум-манометрического метода навеску полимера (52,5 мг) в кварцевом стаканчике помещали в кварцевую ампулу (объем 10 см³), присоединенную к вакуумной установке, и откачивали до остаточного давления 10^{-2} тор по вакууметру ВИТ-1А. Термообработку полимерных образцов осуществляли в условиях изотермического режима нагрева, а за изменением давления в системе следили по показанию ртутного манометра.

ИК спектры полимерных образцов были сняты в виде пленок на кристалле КВг на приборе UR-20.

Количественный анализ хлористого водорода, выделявшегося при изотермической деструкции образцов, осуществляли на приборе рН-340. Образец (навеска 52,5 мг) в специальной ампуле откачивали и после оттаивания помещали в печь, нагретую до необходимой температуры.

После термообработки полимерных образцов ампулы охлаждали до комнатной температуры и в токе инертного газа (азот) оттаивали оба конца. Образовавшуюся газовую смесь пропускали через стаканчик с дистиллированной водой. Инертную среду поддерживали и в стаканчике над дистиллированной водой при измерении рН раствора.

ՊՈԼԻՑՈՒԳՈՐԴԻԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆ
ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹԵՐՄՈԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Վ. Հ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ, Ե Վ. Բ. ՂԱԿԱՅԱՆ

Օգտագործելով տարբեր մեթոդներ (ԹԳԱ օդում և ազոտի հոսքում, ինչպե՛կ տրոսկոպիա, վակուում-մանոմետրական մեթոդ, рН-մետրիա) ուսումնասիրված է պոլիպրոպարգիլանիլինի ազդեցությամբ պոլիքլորոպրենի թերմիկ

հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ պոլիպրոպարգիլանիլինի, ինչպես նաև պոլիդիպրոպարգիլանիլինի, փոքր քանակները (2-4%) արգելակում են սլիթլորոպրենում ընթացող օքսիդացման պրոցեսները և որոշ չափով բարձրացնում են պոլիլորոպրենի թերմոկայունությունը:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF POLYCONJUGATED SYSTEMS ON THE THERMOSTABILITY OF POLYCHLOROPRENE

V. H. KHARATIAN, S. B. GUEVORKIAN and V. B. GAVALIAN

The influence of polypropargylaniline on the thermal properties of polychloroprene has been investigated using various methods (TGA in air and in a stream of nitrogen, infrared spectroscopy, vacuum-manometric and pH-metric methods).

It has been shown that minute amounts of polypropargylaniline, as well as polydipropargylaniline (2% by weight), inhibit oxidation processes taking place in polychloroprene and increase to some extent the thermostability of polychloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, ВМС, 13А, 276 (1971).
2. В. В. Копылов, И. Д. Байкина, А. Н. Праведников, Кауч. и рез., № 5, 27 (1977).
3. С. Т. Барсегян, С. А. Казарян, ДАН Арм.ССР, 61, 238 (1975).
4. И. П. Черенюк, в сб. «Хим. и технол. полим.», Красноярск, 1972, стр. 87.
5. Р. А. Петросян, К. А. Ордукхьян, Р. В. Багдасарян, ВМС, 17А, 1931 (1975).
6. D. L. Gardner, J. C. McNeill, Europ. Polym. J., 7, 569 (1971).
7. Л. Г. Мелконян, С. С. Авакян, С. Ш. Яврян, Арм. хим. ж., 27, 455 (1974).
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Г. В. Амбарцумян, Канд. дисс., ИОХ АН Арм.ССР, Ереван, 1978, стр. 99.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 377—380 (1984 г.)

УДК 678.029.5 : 675

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ (V)

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства
легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1983

Получены привитые сополимеры кожи с применением соединения пентавалентного ванадия, полуфабрикатной кожи после хромового дубления и акрилонитрила в виде водной эмульсии. Изучено влияние концентрации ванадиевой кислоты, температуры и продолжительности реакции на молекулярную массу и число привитых цепей.

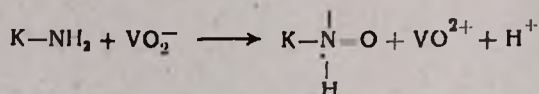
Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Одним из основных способов модифицирования кожи является привитая сополимеризация с использованием различных окислительно-вос-

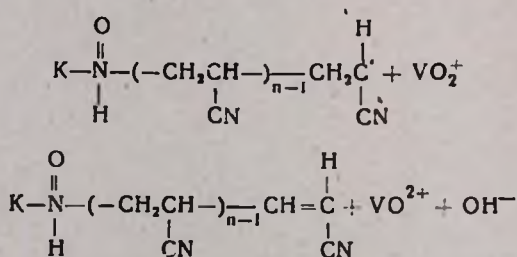
становительных систем, при которой ионы металлов переменной валентности связываются с молекулами природного полимера, а окислитель находится в водной эмульсии мономеров. Однако в этом случае привитая сополимеризация сопровождается гомополимеризацией. Ранее нами показано, что привитый сополимер кожи без гомополимера можно получить, используя окислительно-восстановительную систему, в которой восстановителем является сам природный полимер—кожа, а окислителем—ванадиевая кислота [1].

Настоящая статья посвящена изучению влияния различных факторов на молекулярную массу и число привитых цепей полиакрилонитрила (ПАН) при использовании окислителя—ванадиевой кислоты и исходного материала—голье после хромовой обработки.

Синтез привитого сополимера целлюлозы без образования гомополимера удается осуществить введением NH_2 группы в структуру целлюлозы с применением в качестве окислителя HVO_3 [2]. Благодаря наличию NH_2 -групп в структуре кожи (К) при применении ванадиевой кислоты радикалы генерируются на коже по следующей схеме:



$\text{K}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{N}}}=\text{O}$ — инициирует привитую полимеризацию, а обрыв цепи происходит взаимодействием растущего макрорадикала с ионами окислителя:



Как видно из данных табл. 1, молекулярная масса привитого ПАН увеличивается с увеличением продолжительности реакции, что обусловлено уменьшением скорости обрыва растущей цепи из-за падения концентрации окислителя.

С повышением температуры увеличивается количество прививаемого ПАН, уменьшается молекулярная масса и увеличивается количество привитых цепей. Этот факт можно объяснить возрастанием как скорости инициирования, увеличивающим количество привитых цепей, так и скорости обрыва, понижающим молекулярную массу привитых цепей.

Как видно из данных табл. 2, количество ПАН, привитого к коже, практически не зависит от концентрации окислителя в интервале $6 \cdot 10^{-3} - 14 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По-видимому, в данном концентрационном

интервале увеличение концентрации окислителя в растворе одновременно приводит к увеличению как количества активных центров, т. е. скорости инициирования, так и скорости обрыва, поскольку обрыв цепи осуществляется при взаимодействии растущего микрорадикала с ионами окислителя.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности
на количество привитого ПАН, средневязкостную
молекулярную массу и число привитых цепей*

Темпе- ратура, °C	Время, мин	Количество привитого ПАН, % от веса кожи	Молекулярная масса приви- того ПАН, $M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элем. звеньев
30	60	20	203	0,98
40	60	23	182	1,26
50	60	24	160	1,50
60	60	25	100	2,50
60	30	15	160	0,94
60	60	25	180	1,39
60	90	32	185	1,73
60	120	35	205	1,72

* Условия реакции: $[AN] = 1,9$ моль/л; $ЖК = 2$, $[HVO_3] = 0,005$.

В пользу указанного механизма привитой полимеризации говорит также наличие в ИК спектрах привитой кожи полосы при 1550 см^{-1} , подтверждающее образование нитрогруппы за счет превращения аминных групп коллагена.

Таблица 2

Влияние $[HVO_3]$ на средневязкостную
молекулярную массу привитого ПАН*

$[HVO_3]$ моль/л $\cdot 10^3$	Количество привитого ПАН, % от массы кожи	Мол. масса ПАН, $M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элем. звеньев
6	24,2	310	0,80
8	25,1	238	1,05
10	24,8	178	1,39
12	24,2	168	1,44
14	24,6	129	1,9

* Условия реакции: $[AN] = 1,9$ моль/л, $ЖК = 2$,
температура 40° , продолжительность 1 ч.

Экспериментальная часть

Кожу использовали после дубления. Ванадиевую кислоту—реактивную, марки «ч.» использовали в виде $0,0911 \text{ M}$ раствора в $0,822 \text{ M}$ фос-

формной кислоте. Для приготовления раствора ванадиевой кислоты около 10 г ее заливали 10 мл воды и 25 мл конц. фосфорной кислоты и нагревали почти до полного растворения. После охлаждения в раствор добавляли воду и фильтровали.

Раствор ванадиевой кислоты в серной кислоте готовили аналогично. Концентрацию ванадиевой кислоты в растворе определяли титрованием раствором двухвалентного железа (индикатор—фонилантраниловая кислота, переход окраски от вишнево-синей до зеленой).

Молекулярную массу привитого ПАН определяли разделением привитого полимера от коллагена и растворением в диметилформамиде. Растворение коллагена проводили следующим способом: обрабатывали его 10% раствором NaOH в присутствии солей NaCl или Na_2SO_4 в течение 2 суток при 20°, ЖК=10 (жидкости в 10 раз больше веса сухого коллагена). После этого сливали раствор, голые (коллаген) нейтрализовали растворами борной или уксусной кислоты и выдерживали в кислой среде с pH не выше 2,5, при температуре до 20°, ЖК=50 в течение 48 ч. Привитый полимер отделяли от раствора, промывали до нейтральной реакции и сушили [3].

ՎԱՆԱԴԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱՍԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՎԱՆԱԴԻՆԻՄԻ (V) ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕԴՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Ռ. Գ. ԴՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ստացված են կաշվի պատվաստված համապոլիմերներ ակրիլոնիտրիլի հետ վանադիումի (V) միացությունների օգտագործմամբ: Ուսումնասիրված է վանադիական թթվի կոնցենտրացիայի, ջերմաստիճանի և ռեակցիայի տևողության ազդեցությունը պատվաստված շղթաների թվի և մոլեկուլային մասսայի վրա:

SYNTHESIS OF CROSSLINKED POLYMERS OF LEATHER USING VANADIUM (V) COMPOUNDS

R. G. GRIGORIAN

Crosslinked polymers of leather have been obtained using pentavalent vanadium compounds, intermediate leather, after chromium tanning and acrylonitrile in the form of aqueous emulsion. The influence of vanadium acid concentration, temperature and the reaction time upon the molecular mass and number of crosslinked chains has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 239 (1979).
2. Р. М. Лившиц, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин, в сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 65.
3. Авт. свид. СССР № 162280, Бюлл. изобр. № 9 (1964).

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОЖИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫМ. ПРЕВРАЩЕНИЕМ В ПРИВИТЫХ ЦЕПЯХ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства
легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1983

Модифицирован привитый сополимер кожи и поливинилацетата или сополимера хлоропрена (ХП) и винилацетата (ВА) одновременным гидролизом и ацеталированием ВА звеньев в присутствии альдегида. Исследовано влияние различных факторов на кинетику ацеталирования.

Рис. 2, библиографических ссылок 5.

Химическое модифицирование кожи с целью повышения ее качества в настоящее время является актуальной задачей, которую можно решить не только путем привитой сополимеризации [1—3], но и полимераналогичными превращениями.

Настоящая статья посвящена изучению закономерностей полимераналогичных превращений на примере ацеталирования привитых сополимеров кожи и поливинилацетата, кожи и сополимера винилацетата с хлоропреном или дихлорбутадиеном (ДХБ).

Гидролиз ВА звеньев проводили в присутствии альдегида. При этом процессы гидролиза и ацеталирования протекают почти одновременно, поскольку эти процессы катализируются одними и теми же соединениями (H_2SO_4 , HCl и др.). Скорость ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) значительно превышает скорость гидролиза поливинилацетата (ПВА), и в процессе реакции не происходит накопления гидроксильных групп [4].

Ацеталирование осуществляли в воде в присутствии минимального количества минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) при 60° и молярном отношении альдегид: $BA=1:2$.

Скорость ацеталирования значительно зависит от концентрации катализатора и молекулярной массы альдегида. Так, увеличение количества катализатора от 0,5 до 5% (от веса реакционной смеси) приводит к 4-кратному увеличению скорости ацеталирования (рис. 1). В дальнейшем применяли растворы, содержащие 3% кислоты (H_2SO_4 или HCl), поскольку при такой концентрации скорость реакции достаточно велика и в то же время деструкции основной цепи привитого сополимера не наблюдается.

С увеличением молекулярного веса альдегида скорость ацеталирования уменьшается (рис. 2).

Скорость ацеталирования значительно замедляется, если в привитой цепи вместо ПВА имеется сополимер с диенами, при этом строение диена не имеет значения. Так, образцы, содержащие в привитой цепи, кроме звеньев ВА, 15% ХП или ДХБ, ацеталируются с одинаковой скоростью,

Таким образом, для введения новых функциональных групп в состав кожи с привитой сополимеризацией успешно могут конкурировать полимераналогичные превращения. В отдельных же случаях, когда соответствующий мономер труднодоступен или неизвестен (например, виниловый спирт), полимераналогичные превращения являются единственным путем химического модифицирования.

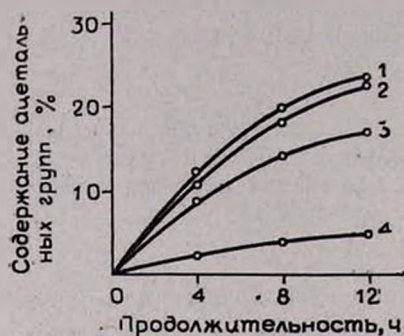


Рис. 1. Влияние концентрации катализатора (H_2SO_4) на кинетику ацеталирования привитого сополимера кожи и ПВА. 1 — 5, 2 — 3, 3 — 2, 4 — 0,5% (% от массы реакционной смеси). Условия реакции (на рис. 1 и 2): ЖК=2, температура 60° , содержание ПВА в привитом сополимере 48%, молярное отношение формальдегид : ПВА = 1 : 2.

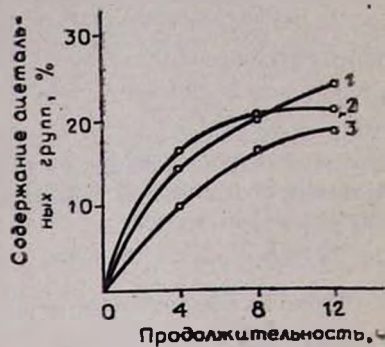


Рис. 2. Влияние природы альдегида на кинетику ацеталирования привитого сополимера кожи и ПВА. 1 — формальдегид, 2 — этилальдегид, 3 — бутиральдегид. H_2SO_4 — 3%.

По предварительным данным, ацеталирование привитого сополимера кожи и ПВА приводит к значительному увеличению физико-химических показателей кожи.

Экспериментальная часть

Для получения привитого сополимера кожи и ацеталей поливинилового спирта сначала получают привитый сополимер кожи и поливинилацетата по работе [3]. После этого образец (сополимер кожи и ПВА) с заранее определенным количеством привитого поливинилацетата помещается в барабан или заменяющую его лабораторную установку. В барабан добавляется необходимое количество альдегида в молярном отношении к ВА = 1 : 2 при жидкостном коэффициенте ЖК=2 (количество воды берется в 2 раза больше количества привитой кожи). Реакцию проводят при 60° 8 ч, берется 3% H_2SO_4 от общего раствора. После заправки барабан постоянно вращается. После завершения процесса жидкость выливается, образец промывается до нейтральной реакции, затем сушится при 60° до постоянного веса. Количество ацетальных групп определяют разложением поливинилацетата серной кислотой с последующим определением отогнанного с паром альдегида при помощи солянокислого гидроксилamina, а хлористого водорода — титрованием щелочью [5].

ԿԱՇՎԻ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄԸ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՇՂԹԱՆԵՐՈՒՄ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈԳԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՄԸ

Ռ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Կաշվի և պոլիվինիլացետատի պատվաստված համապոլիմերը վերափոխված է վինիլացետատային օղակների միաժամանակյա հիդրոլիզմամբ և ացետալացմամբ ալդեհիդների ներկայությամբ: Ուսումնասիրված է տարբեր գործոնների ազդեցությունը ացետալացման կինետիկայի վրա:

MODIFICATION OF LEATHER BY POLYMER-LIKE
TRANSFORMATIONS IN CROSSLINKED CHAINS

R. G. GRIGORIAN

Crosslinked copolymers of leather and polyvinylacetate or copolymers of chloroprene and vinylacetate have been modified by simultaneous hydrolysis and acetylation of vinylacetate links in the presence of aldehyde. The influence of various factors upon the acetylation kinetics has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Григорян, Авт. свид. СССР № 499298, Бюлл. изобр. № 2 (1976).
2. Р. Г. Григорян, А. А. Степанян, Арм. хим. ж., 28, 576 (1975).
3. Р. Г. Григорян, Промышл. Армении, 5, 42 (1981).
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960, т. 1, стр. 334.
5. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 133.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 383—385 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
С ДИФТОРХЛОРБРОММЕТАНОМ

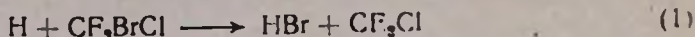
Т. Г. МКРЯН, С. А. ЧОБАНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1983

Хладон CF_2BrCl является одним из перспективных ингибиторов процессов горения, в которых эффект ингибирования сводится к быстрой реакции с ведущими цепь активными центрами, приводящей к образованию пассивных радикалов. Учитывая ту важную роль, которую играют

атомы Н в процессах горения, в настоящей работе в струевых условиях изучена реакция



Методика эксперимента подробно описана в [1—3]. За кинетикой следили по расходу атомов Н, регистрируемых методом ЭПР. Атомарный водород генерировали безэлектродным ВЧ разрядом в 0,5% смеси H_2 с Не. Дифторбромхлорметан, предварительно очищенный 3-кратной фракционной перегонкой, брался в избытке для обеспечения протекания реакции по псевдопервому порядку и смешивался с атомарным водородом непосредственно в реакторе. Эксперименты проводились на струевой вакуумной установке, соединенной со спектрометром ЭПР трехсантиметрового диапазона.

Температурный интервал измерений составлял 290—490 К. Линейные скорости струи варьировались от 14 до 28 м/с, давление в реакторе изменялось от 0,7 до 2,0 тор. Времена реакции составляли $3,0 \cdot 10^{-3}$ — $7,0 \cdot 10^{-3}$ с.

Константа скорости реакции $k(1)$ рассчитывалась по выражению

$$\ln \frac{[\text{H}]_i}{[\text{H}]_f} = bK_1 \Delta[\text{CF}_3\text{BrCl}]_f \cdot t. \quad (1)$$

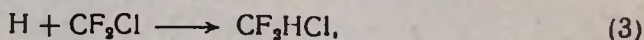
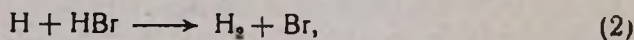
где $[\text{H}]_i$ и $[\text{CF}_3\text{BrCl}]$ — концентрации атомарного водорода и хладона, соответственно; K_1 — константа скорости реакции (1); b — стехиометрический коэффициент; t — время контакта.

На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость $\ln \frac{[\text{H}]_i}{[\text{H}]_f}$ от

Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{[\text{H}]_i}{[\text{H}]_f}$ от $\Delta[\text{CF}_3\text{BrCl}]$ при температурах (°К): 1 — 493; 2 — 389.

$\Delta[\text{CF}_3\text{BrCl}]$ при двух температурах. Из тангенса угла наклона подобных прямых рассчитаны произведения bK_1 при разных температурах.

Учитывая [4] протекающие вслед за реакцией (1) быстрые вторичные реакции



коэффициент b принят равным трем.

На рис. 2 представлена зависимость K_1 от температуры в аррениусовских координатах. Численные данные обработаны методом наименьших квадратов. Из этой зависимости для константы скорости реак-

ции (I) получено следующее выражение (энергия активации выражена в кДж/моль):

$$K_1 = (1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \exp(-5,0 \pm 0,7/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (\text{II})$$

Ранее нами была исследована элементарная реакция этого же хладона с атомарным кислородом [1]



для константы скорости которой в температурном интервале 530—890 К было получено выражение

$$K_2 = (6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \exp(-40,2 \pm 2,0/RT) \text{ в тех же единицах.}$$

Сравнение этого выражения с K_1 показывает, что и в данном случае

соблюдается обнаруженная нами ранее закономерность: хладоны с атомами Н реагируют значительно быстрее, чем с атомами О.

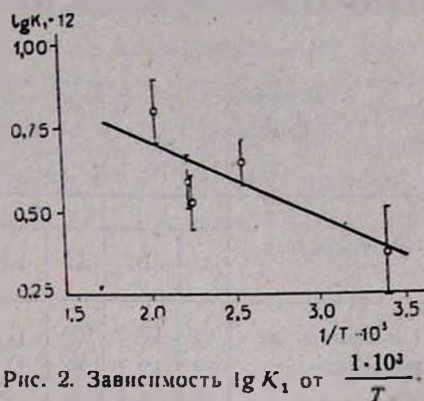


Рис. 2. Зависимость $\lg K_1$ от $\frac{1 \cdot 10^3}{T}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Мкрян, Э. Н. Саркисян, С. А. Арутюнян, С. Г. Габриелян, Кин. и кат., 22, 1336 (1981).
2. Т. Г. Мкрян, С. А. Чобанян, Э. Н. Саркисян, А. И. Баратов, Арм. хим. ж., 31, 72 (1978).
3. Т. Г. Мкрян, С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян, Арм. хим. ж., 31, 377 (1978).
4. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 15, 34.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 385—388 (1984 г.)

УДК 543.42.062 : 546 : 681

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ АКРИФЛАВИНОМ

Л. А. ГРИГОРЯН, Р. Г. ДАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 IX 1983

Акридиновые красители [1, 2] по сравнению с широко применяемыми родаминами [3, 4] являются более селективными реагентами для экстракционно-флуориметрического определения галлия. Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения основного красителя акрифлавина (3,6-диамино-N-метилакридина) для определения микрограммовых количеств галлия.

В кислом растворе катион акрифлавина (АФ) образует экстрагируемые органическими растворителями ионные ассоциаты с хлоргаллат- и

бромгаллат-ионами. Среди испытанных растворителей (табл. 1) наибольшее извлечение ионных ассоциатов и сравнительно низкое извлечение простой соли красителя обеспечивает 1,2-дихлорэтан, который и был применен в экспериментах. Как видно из табл. 1, в качестве экстрагентов могут быть применены также бутилацетат и амилацетат.

Таблица 1

Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов хлор- (1) и бромгаллата (2) АФ от природы экстрагента. $C_{\text{Ос}} = 2,87 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

$C_{\text{АФ}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $C_{\text{НСл}} = C_{\text{НВг}} = 4,5 \text{ М}$, $V_{\text{в}} = V_{\text{о}} = 5 \text{ мл}$

Растворитель	1		2		Растворитель	1		2	
	ΔI	$\Delta I/I_x$	ΔI	$\Delta I/I_x$		ΔI	$\Delta I/I_x$	ΔI	$\Delta I/I_x$
1,2-Дихлорэтан	93	17,2	100	17,0	Хлороформ	13	0,7	15,0	0,5
Бутилацетат	84	11,7	88	11,3	Ксилол	5	0	5	0
Амилацетат	88	8,3	91	8,1	Бензол	3	0	3	0
Изоамилацетат	75	4,1	80	3,8	Толуол	2	0	2	0
Этилацетат	42	2,5	42	2,0	Четыреххлористый углерод	0	0	0	0
Ацетилацетат	58	1,4	64	1,2					

Экстракция хлоргаллата АФ дихлорэтаном из водных фаз, содержащих одинаковые количества галлия и АФ, но разные количества соляной кислоты, показала, что максимальную и постоянную интенсивность флуоресценции имеют экстракты, полученные из 4,0—6,0 М растворов HCl (рис.). Фоновое излучение экстрактов во всем исследованном интервале кислотности (1,0—9,0 М) имеет тенденцию к снижению, что объясняется увеличением степени протонизации красителя. Максимальное извлечение хлоргаллата АФ наблюдается при содержании 20-кратного количества АФ в водной фазе (фактор извлечения 0,87). Равновесное распределение хлоргаллата АФ между фазами наступает при 1-минутном встряхивании. Молярное соотношение катиона АФ и хлоргаллат-иона, определенное методами изомолярных серий и сдвига равновесия, равно 1 : 1. Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 2 мкг/мл галлия. Предел обнаружения ($C_{\text{min}; 0,95}$), определенный по 3s критерию, равен 0,002 мкг/мл. Определению 2 мкг галлия не мешают (в скобках дается кратность в молях): Al, Ca, Mg, Cd, Te (IV) и In (10^3); Ge, Co, Ni и Fe (III) (10^3); Mn (II), Be, Se (IV) Sn (IV) и Sb (III) (10^4); As (V) (10^3); Hg (II) (10^3). Определению мешают Tl (III), Au (III) и Sb (V). Разработанный метод был применен для определения галлия в калий-алюминиевых квасцах, алюмосиликатных породах и в образце металлического германия (табл. 2).

Выполнение определения. 1) Навеску (0,5—1,0 г) алюмосиликата разлагают сплавлением с карбонатом натрия. Сплав растворяют в 5 М HCl, раствор фильтруют, переводят в мерную колбу и доводят объем до 25 мл той же кислотой. Аликвотную часть (2,5 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл $2 \cdot 10^{-2} \%$ раствора АФ, 1,5 мл 5 М

HCl, 5 мл 1,2-дихлорэтана и экстрагируют в течение 1 мин, затем измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. 2) Навеску (1,0 г) квасцов переносят в мерную колбу (25 мл), доводят объем до метки 5 М HCl. Аликвотную часть (12,5 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ раствора АФ, 5 мл дихлорэтана и экстрагируют. 3) Навеску (1,0 г) измельченного германия растворяют в смеси (3 : 1) конц. HCl и HNO₃ при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют 2—3 мл конц. HCl и вновь упаривают. Эту операцию повторяют до полного удаления оксидов азота, затем растворяют в 5 мл HCl, фильтруют, добавляют 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ % раствора АФ, 5 мл дихлорэтана и экстрагируют.

Таблица 2

Результаты определения галлия (навеска 1 г, $n=5$, $P=0,95$)

Проба	Аттестованное содержание, %	m'	Галлий, мкг		S_r	$(\bar{C} \pm s) \cdot 10^{-5}, \%$
			добавлено	найдено		
Алюмосиликатная порода	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,5	0,994	0,05	$49,4 \pm 3,1$
			1,0	1,521	0,05	$52,1 \pm 3,2$
			1,5	2,080	0,06	$50,8 \pm 3,8$
			2,0	2,547	0,06	$54,7 \pm 4,1$
Квасцы „ч. д. а.“	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,2	0,462	0,06	$5,2 \pm 0,4$
			0,4	0,741	0,08	$6,8 \pm 0,7$
			0,6	0,878	0,09	$5,6 \pm 0,6$
			1,0	1,352	0,12	$7,0 \pm 1,0$
Германий	—	1,0	0,05	0,114	0,08	$0,64 \pm 0,06$
			0,10	0,161	0,10	$0,61 \pm 0,07$
			0,15	0,207	0,14	$0,57 \pm 0,09$
			0,20	0,265	0,18	$0,65 \pm 0,13$

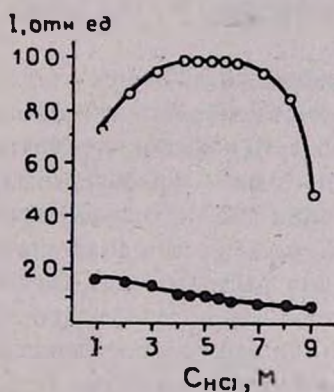


Рис. Зависимость интенсивности флуоресценции АФ (1) и хлораурата АФ (2) от концентрации соляной кислоты в водной фазе. $C_{Ga} = 1,03 \cdot 10^{-9} M$, $C_{AF} = 2,28 \cdot 10^{-5} M$, $V_b = V_0 = 5 \text{ мл}$.

Содержание галлия определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок.

1. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 126
2. А. П. Головина, Л. В. Лещин, Химический люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 189.
3. Л. А. Григорян, А. П. Погосян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 931 (1972).
4. В. К. Рунов, С. М. Сапежинская, А. Н. Бризгалов, А. П. Головина, ЖАХ, 38, 51 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 388—390 (1984 г.)

, УДК 543.422.4+546.683+546.264.31

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ТАЛЛИЯ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Т. С. КУРТИКЯН и С. Г. КАЗАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 VII 1983

Координация молекулы CO_2 атомом металла в гетеролигандных комплексах переходных элементов в настоящее время является надежно установленным фактом [1, 2]. Спектрально охарактеризованы также существующие при низких температурах гомолигандные комплексы CO_2 с Ag [3] и Cu [4], полученные взаимодействием атомарных металлов с CO_2 . В отличие от переходных металлов реакция CO_2 с атомарным Li привела к оксалату Li [5].

В настоящей работе предпринята попытка обнаружения координации CO_2 атомарным Tl, для которого теоретические расчеты предсказывали существование комплекса с CO_2 более устойчивого, нежели с Cu [6].

Методика эксперимента отличалась от ранее описанной [4] лишь тем, что металлический Tl испаряли из титановой ячейки Кнудсена, помещенной в кварцевую печь, обеспечивающую температуру $\sim 600^\circ$.

Эксперименты с тщательно осушенным CO_2 не привели к взаимодействию Tl с CO_2 , тогда как наличие следов влаги приводило к образованию в процессе нагрева соконденсата до комнатной температуры не растворимого в органических растворителях бесцветного кристаллического вещества. Водный раствор его дает полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра с максимумом поглощения при 213 м.м.

В ИК спектре полученного вещества (рис. а) наблюдалось значительное число полос, наличие которых делало маловероятным отнесение их к координированной CO_2 . Отсутствие полос в области $> 1400 \text{ см}^{-1}$ говорит о том, что в случае предполагаемой координации молекула CO_2 сильно изогнута: иначе полоса антисимметричного валентного колебания CO_2 должна была бы лежать в области 2000 см^{-1} . Для изогнутой же молекулы CO_2 из-за присутствия тяжелого атома металла в исследованной области спектра ($400\text{—}3800 \text{ см}^{-1}$) надо было ожидать появления

трех полос нормальных колебаний ($2A_1 + B_2$), тогда как в нашем случае даже с учетом фактор-группового расщепления их по крайней мере четыре

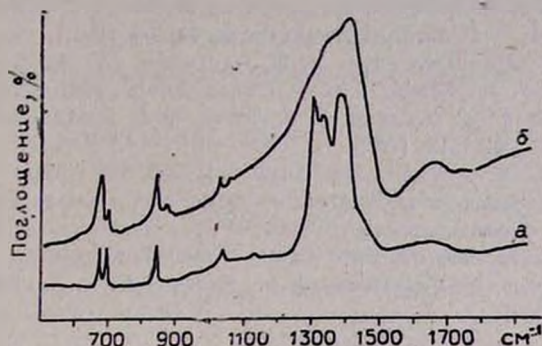


Рис. а. ИК спектр продукта взаимодействия атомарного Tl с CO_2 после откачки избытка CO_2 при комнатной температуре и повторного охлаждения до 80 К, б. ИК спектр Tl_2CO_3 в КВг таблетке.

Поэтому мы предположили, что в наших экспериментах происходит катализируемая водой реакция диспропорционирования CO_2 с образованием карбоната таллия— Tl_2CO_3 . ИК спектр $Tl_2CO_3^*$ в КВг таблетке (рис. б) в общих чертах воспроизводит спектр полученного вещества, а наблюдаемые отличия вероятнее всего связаны с различиями в кристаллической структуре образцов. Однозначный ответ на этот вопрос мог бы дать спектр сублимированного образца Tl_2CO_3 . Однако получить его не представилось возможным вследствие разложения при нагреве в высоком вакууме Tl_2CO_3 с выделением CO_2 . Аналогичная картина наблюдалась в условиях масс-спектрометрических измерений, в которых получить молекулярный пик полученного вещества не удалось, в то время как наблюдался значительный рост, по сравнению с фоновой, интенсивности пика CO_2^+ .

В литературе мы не встретили интерпретации полного ИК спектра Tl_2CO_3 . В работе [7] рассматривалась лишь полоса при 1034 см^{-1} , отнесенная авторами к валентному симметричному колебанию ν_1 карбоната-иона. По аналогии с ИК спектрами большого числа других карбонатов [8] нами предлагается следующее отнесение наблюдаемых полос поглощения:

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
1040	835	1318	675
	845	1352	695
		1392	

Отсутствие полосы поглощения карбонильной группы при 1700 см^{-1} и хорошая корреляция спектра со спектрами других карбонатов ионного строения [9] позволяют предположить, что в карбонате Tl связь металла с кислородом носит ионный характер. К такому же выводу относительно природы связи в карбоксилате Tl пришли авторы [10].

* Авторы выражают благодарность И. С. Коломнякову за предоставление образца Tl_2CO_3 .

1. И. С. Коломников, М. Х. Григорян, Усп. хим., 47, 603 (1978).
2. А. Л. Капидус, Ян Юн Бин, Усп. хим., 50, 111, (1981).
3. G. Ozin, H. Huber, McIntosh, Inorg. Chem., 17, 1472 (1978).
4. Т. С. Куртиян, С. Г. Казарян, Арм. хим. ж., 34, 375 (1981).
5. P. H. Nauge, J. L. Margrave, J. W. Kaufmann, N. A. Rao, M. M. Kanarski, J. P. Bell, W. E. Bellups, J. C. S. Chem. Comm., 1981, 1259.
6. Ю. А. Борисов, Ю. С. Некрасов, Т. В. Лысяк, И. С. Коломников, Ю. Я. Харитонов, Коорд. хим., 4, 1512 (1978).
7. J. Louisfert, C. R. hebdomadaire Acad. Sci., 233, 381 (1951).
8. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., «Мир», 1966.
9. K. Bulfs, C. J. H. Schutte, Spectrochim. Acta, 17, 927 (1961).
10. Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник, Н. А. Князева, И. С. Коломников, Коорд. хим., 8, 1285 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 390—391 (1984 г.)

УДК 547.814

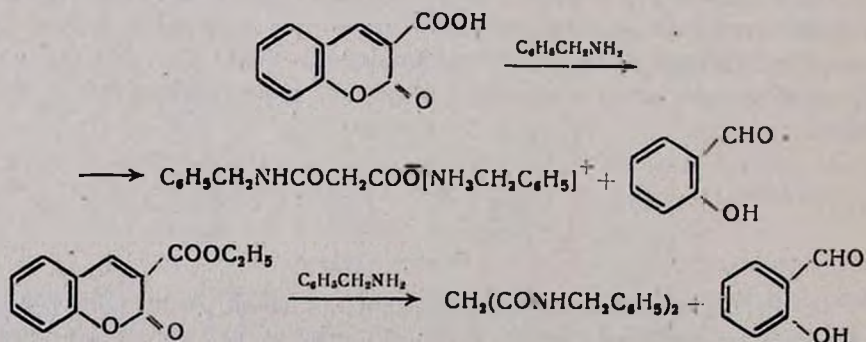
LXXXVIII. КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА 3-КАРБОКСИ- И 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНОВ В ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Г. С. АЧАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 II 1983

Ранее нами было установлено, что 3-карбокси-(I) и 3-карбэтоксикумарины (II) с первичными аминами в присутствии воды в зависимости от соотношения компонентов реагируют либо только по функциональной группе (1:1; 1:1,5; 1:2), либо с одновременным расщеплением кумаринового кольца (1:3; 1:4) [1].



В абсолютных органических растворителях реакция протекает только с функциональной группой с сохранением лактонного кольца [2].

В данной работе мы задались целью определить константы скоростей расщепления кумаринового кольца 3-функционально замещенных кумаринов.

В литературе описана методика оценки величин констант скоростей расщепления лактонного кольца природных кумаринов [3] и незамещенного кумарина [4] с применением полярографического метода.

Методом изолярических серий с применением полярографии нами показано, что расщепление лактонного кольца 3-карбоксии- и 3-карбэтоксиикумаринов бензиламином при молярном соотношении 1 : 4 в различных водно-органических растворителях протекает по первому порядку (суммарный порядок).

Результаты приведены в таблице.

Таблица
Константы скоростей расщепления кумаринового
кольца 3-карбоксии- (K_I) и 3-карбэтоксии-
кумаринов (K_{II}) в различных средах

Растворитель	$K_I \cdot 10^{-3},$ c^{-1}	$K_{II} \cdot 10^{-3},$ c^{-1}
Этанол	5,2	4,4
Пропанол	4,4	3,1
Диметилформамид	5,0	4,1
Бензол	1,2	1,6
Вода	14,8	12,1
Этанол (50%)	9,8	4,7
Этанол (70%)	5,5	4,6
Этанол (90%)	5,2	4,36

Из таблицы видно, что наибольшие значения констант скоростей наблюдаются в воде.

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили на полярографе Р-55 в ячейке с внутренним анодом. К $2,5 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$ раствора 3-карбоксии-или 3-карбэтоксиикумарина добавляли $2,5 \text{ мл}$ раствора фона (5% раствора LiCl в соответствующем растворителе) и $2 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$ раствора бензиламина. Полярограммы снимали при катодной поляризации в интервале (—1) — (—3) через каждые 10 мин.

Расчет констант скоростей вели по формуле для реакции первого порядка. Характеристика капилляра $2,17 \text{ мг}^{\text{н}} \cdot \text{с}^{-\text{н}}$. Чувствительность гальванометра $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ мкА/мм/м}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Э. В. Ванян, Ж. Г. Бояджян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 34, 876 (1981).
2. А. А. Аветисян, Э. В. Ванян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 32, 393 (1979).
3. Ю. Е. Орлов, А. П. Прокопенко, ХПС, 216 (1969).
4. Ю. Е. Орлов, Г. В. Пискарев, ЖОХ, 9, 2062 (1975).

РЕАКЦИЯ ФТАЛИМИДА КАЛИЯ С ХЛОРИДАМИ
ВИНИЛЬНО-АЛЛИЛЬНОГО ТИПА

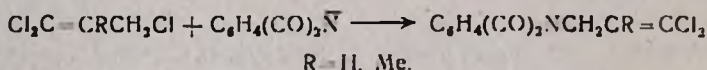
Г. М. ШАХНАЗАРЯН и Л. А. СААКЯН

Ереванский государственный университет

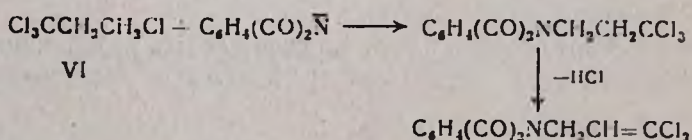
Поступило 7 I 1983

В настоящей работе изучена реакция фталимид-аниона с хлоридами винильно-аллильного типа, в том числе с аллильными изомерами, такими как 1,1,3-трихлор-(I), 3,3,3-трихлор-(II), 1,1,3-трихлор-2-метил-(III), 3,3,3-трихлор-2-метил-пропены (IV) и 1,3-дихлор-2-бутен (V), а также Z- и E-1,3-дихлорпропены. Выбор фталимидного метода обусловлен тем, что дает возможность получить хлор- и дихлораллиламины с сильно защищенной аминной группой. Поскольку реакция Габриэля включает в себя замещение галогена слабо нуклеофильным фталимид-анионом по S_N2 -механизму, интересно было сравнить его с другими нуклеофилами, в случае которых замещение сопровождается переносом реакционного центра [1, 2].

Реакция фталимида калия с I—IV нами изучена в условиях постоянного кипения в растворителях (этанол, диметилформамид) и без них. Показано, что сравнительно лучшие выходы фталимидных производных получаются при проведении реакции без растворителя, при этом II и IV, в отличие от других нуклеофильных реагентов, с фталимид-анионом не реагируют, а их изомеры I и III образуют 1,1-дихлор-3- и 1,1-дихлор-2-метил-3-фталимидпропены, соответственно, с выходами 40—50%.



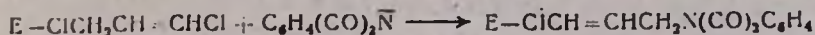
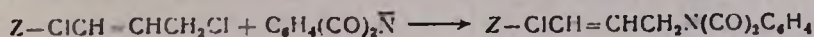
Реакция между 1,1,1,3-тетрахлорпропаном (VI) и фталимид-анионом приводит в основном к 1,1-дихлор-3-фталимидпропену (VII). По-видимому, первой стадией реакции является замещение хлорметильного атома хлора в VI с дальнейшим быстрым дегидрохлорированием 1,1,1-трихлор-3-фталимидпропана.



Полученный продукт идентичен с продуктом, полученным из I. Альтернативная схема—дегидрохлорирование VI и последующее замещение фталимид-анионом исключается, т. к. известно [3], что дегидрохлорирование VI реагентами основного характера приводит в основном к II, который не реагирует с фталимид-анионом.

На примерах Z- и E-1,3-дихлорпропенов в отдельности показано, что реакция протекает с сохранением конфигурации исходного олефина и

образованием Z- и E-1-хлор-3-фталимидопропенов, соответственно. Отнесение Z- и E-конфигураций основано на данных ГЖХ анализа исходных и конечных продуктов реакции. При этом допускается, что олефин с большим временем удерживания должно соответствовать фталимидное производное также с большим временем удерживания на хроматограмме.



Экспериментальная часть

Исходные винильно-аллильные хлориды были получены по описанным методикам и имели константы, совпадающие с литературными. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Индивидуальность определяли методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД, детектор по теплопроводности, носитель—хроматон N-AW HMDS (0,16—0,20 мм), 5% OV-17, длина колонки 2 м, температура колонки 225°, температура испарителя 275°, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

1,1-Дихлор-3-фталимидопропен (VII). Смесь 70 г (0,38 моля) фталимида калия, 13,8 г (0,1 моля) поташа и 63,5 г (0,43 моля) I кипятят 6 ч. Реакционную массу обрабатывают сначала петролейным эфиром для удаления I, затем бензолом на холоду. Из бензольного фильтрата после выпаривания досуха получают 49,2 г (50%) VII, т. пл. 80° (спирт-вода). Найдено %: C 51,19; H 3,06; N 5,04. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NCl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: C 51,50; H 2,73; N 5,46. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765, 1700, 1622, 1600, 720, 620.

б) Смесь 18,2 г (0,1 моля) VI и 18,5 г (0,1 моля) фталимида калия в 150 мл ДМФА кипятят 10 ч. После удаления ДМФА и обработки, аналогичной предыдущей, получают 12,2 г (41%) VII, т. пл. 79—80°. Смешанная проба с полученным по (а) не дает депрессии температуры плавления.

1,1-Дихлор-2-метил-3-фталимидопропен. Получают аналогично предыдущему из 84,4 г (0,52 моля) III, 83,25 г (0,45 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа. Выход 67 г (50%), т. пл. 111—112° (спирт-вода). Найдено %: C 52,34; H 3,71; N 5,22. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: C 52,60; H 3,70; N 5,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765, 1700, 1628, 1600, 730.

1-Фталимидо-3-хлор-2-бутен. Получают аналогично предыдущим из 30,4 г (0,24 моля) V, 37 г (0,2 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа. Выход 28 г (49,5%), т. пл. 68—69° (спирт). Найдено %: C 60,82; H 4,01; N 6,2. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NClO}_2$. Вычислено %: C 61,10; H 4,2; N 5,94. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1700, 1625, 1600, 730, 660.

Z-1-Хлор-3-фталимидопропен. Смесь 50 г (0,45 моля) Z-1,3-дихлорпропена, 68,45 г (0,37 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа нагревают 8 ч. Обрабатывают аналогично предыдущим. Выход 38 г (40%), т. пл. 48—49° (спирт-вода), время удерживания 9 мин, с примесью E-изомера (8%), время удерживания 10 мин. Найдено %: C 60,02; H 4,02; N 6,17; Cl 16,32. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NClO}_2$. Вычислено %: C 59,60; H 3,61; N 6,32; Cl 16,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1720, 1628, 1600, 725, 630.

Е-1-Хлор-3-фталимидопрופן получают аналогично из 50 г (0,45 моля) *Е-1,3-дихлорпрופןа*, 68,45 г (0,37 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа. Выход 39,5 г (41%) с примесью *Z*-изомера (6%), т. пл. 69—70° (спирт-вода), время удерживания 10 мин. Найдено %: С 59,95; Н 4,07; N 6,07; Cl 15,91. $C_{11}H_8NClO_2 \cdot 0$ Вычислено %: С 59,60; Н 3,61; N 6,32; Cl 16,02.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Изобр. тр., т. III, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 254, 370.
2. *De La Mare, C. A. Vernon*, J. Chem. Soc., 1952, 3628.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 505.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 394—396 (1984 г.)

УДК 541.138.2.547

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXI. АЛКИЛИРОВАНИЕ МОРФОЛИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ХЛОРИСТЫМ БЕНЗИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. О. ТОРОСЯН, Г. Г. ГЕЦЯН, С. А. САРГИСЯН, Н. М. АРАКЕЛЯН
и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 V 1983

Ранее было показано, что ацетоуксусный эфир алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии катамина АБ электрохимическим методом [1]. Метод позволяет применять 1 н водный раствор щелочи вместо 10 н, а также исключает необходимость нагревания реакционной смеси [2, 3].

Интересно было проверить метод на примере алкилирования амидов ацетоуксусной кислоты (АУК). Как известно, α -алкилами́ды АУК представляют большой интерес в качестве физиологически активных препаратов [4]. Настоящее сообщение посвящено изучению алкилирования морфолидов карбоновых кислот, в частности ацетоуксусной кислоты, электрохимическим методом.

Для сравнения алкилирование проведено одновременно и химическим методом. Данные приведены в таблице. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности электрохимического метода при алкилировании морфолида ацетоуксусной кислоты (МАУК).

Изучено также поведение реагентов в приведенных условиях. МАУК не подвергается изменению и возвращается обратно. Интересные результаты получены с хлористым бензилом. Ранее было показано, что хлористый бензил в присутствии катамина АБ под действием 10 н водного раствора едкого кали превращается в дибензиловый эфир [5]. В условиях электролиза в отсутствие катализатора с 1 н раствором КОН 93% хлористого бензила возвращается обратно, имеет место лишь незначи-

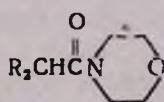
тельный гидролиз с образованием 6,6% бензилового спирта (температура реакционной смеси поднимается до 60°). В тех же условиях в присутствии катализатора образуется 38% бензилового спирта, 16% дибензилового эфира, 1% симметричного дифенилэтана, 17% хлористого бензила возвращается обратно. В этом случае температура реакционной смеси поднимается до 77—80°. При 90° за 1 ч с 1 *н* раствором щелочи в присутствии катализатора без электролиза образуется всего 10% бензилового спирта, 0,5% дибензилового эфира и 89% хлористого бензила возвращается обратно.

Таблица

Алкилирование морфолида ацетоксусной кислоты хлористым бензилом при соотношении МАУК:хлористый бензил:1 и КОН:катамин АБ, 1:1,2:2:0,1, продолжительность 1 ч

Условия реакции	Температура реакционной системы, °С	В ы х о д, %			
		морфо- лид-бен- зил АУК	бензи- ловый спирт	дибен- зиловый эфир	хлористый бензил, вернув- шийся обратно
Без катализатора, без электролиза	30	17	—	—	75
Без катализатора, без электролиза	90	30	следы	—	67
Без катализатора в условиях электролиза	—	33	4	—	51
С катализатором, без электролиза	30	40	5	2	32
С катализатором, без электролиза	90	58	5	5	21
С катализатором, в условиях электролиза	—	67	6	5	16

Исследована также возможность α -С-алкилирования морфолидов карбоновых кислот следующего строения:



$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ (I), H, CH_3 (II), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (III)

Следует отметить, что амиды, за исключением I, в присутствии катамина АБ без электролиза не алкилируются. При проведении реакции в условиях электролиза также алкилируется только I (выход 55%). Инактивность II и III в этих реакциях можно объяснить малой подвижностью атома водорода в II и пространственными затруднениями в III.

Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на приборе ЛХМ-8МД, колонка из нержавеющей стали, наполнитель 7% Е-3 на хромосорбе АW-HMDS, скорость газа-носителя (He) 30 мл/мин, $T = 200^\circ$. ТСХ осуществлено на пластинках силуфол UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол: уксусная кислота: вода, 3:1:1, проявление—парами йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20,

ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. Реакцию проводили в электрохимической ячейке емкостью 80 мл с платиновыми электродами с полезной поверхностью 3,75 см². Процесс осуществляли при плотности тока 0,24 А/см².

Общие описание алкилирования МАУК. В электрохимическую ячейку загрузили 6,8 г (0,04 моля) амида, 5,1 г (0,04 моля) хлористого бензила, 2,5 г (0,004 моля) катамина АВ и 70 мл 1 н водного раствора КОН. Реакционная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 1 ч, экстрагировалась хлороформом, сушилась над Na₂SO₄. Получено 7 г (67%) морфолида α-бензил АУК, т. кип. 190—191°/3 мм [3].

Алкилирование морфолида фенилуксусной кислоты. В электролитическую ячейку загружали 8,2 г (0,04 моля) амида, 6,1 г (0,048 моля) хлористого бензила, 2,5 г (0,004 моля) катамина АВ и 70 мл 1 н КОН. Продолжительность реакции 1 ч. Получено 6,5 г (55%) морфолида α-бензил-фенилуксусной кислоты, т. кип. 214°/3 мм. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510, 1600, 1730. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,6—3,0 м (2H, CHCH₂), 2,8—3,5 м (8H, CH₂ морфолидного кольца), 3,94 т (1H, CHCH₂), 7,13—7,22 м (10H, C₆H₅).

При проведении опытов в условиях электролиза температура реакционной смеси за первые 30—35 мин реакции поднимается до 95—96°, затем начинает падать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Аракелян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 888 (1981).
2. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
3. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1628 (1982).
4. С. Н. Smith, D. Ir. Burnett, J. Ecol. Epitolol., 42, 439 (1949).
5. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, Авт. свид. СССР № 1035020А (1981), Булл. изобр. № 30 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 396—398 (1984 г.)

УДК 547.542.1+547.5812

ОБ ОТЩЕПЛЕНИИ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА В ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКОКСИБЕНЗОЛАХ

М. А. ИРАДЯН и Р. А. АРОЯН

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

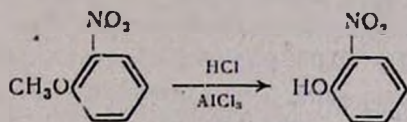
Поступило 28 IV 1983

Ранее нами было показано, что как при хлорметилировании, так и при насыщении раствора 2-нитроизопропоксибензола в хлороформе хлористым водородом в присутствии хлористого цинка наблюдается отщепление изопропильного радикала [1], которое имеет место также при хлор-

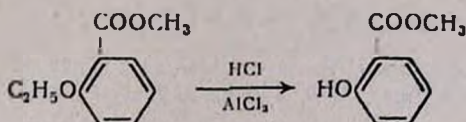
метилировании и бромировании метилового эфира 2-изопропоксibenзойной кислоты [2, 3]. Для остальных алкоксибензолов вышеприведенные реакции протекают нормально.

Из литературы известно, что в условиях реакции Фриделя-Крафтса отщепляется CH_3 -группа 2-нитроанизола [4].

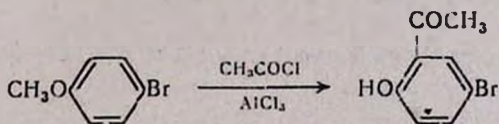
Образование 2-нитрофенола с количественным выходом наблюдалось нами при насыщении раствора 2-нитроанизола в хлороформе хлористым водородом в присутствии треххлористого алюминия.



Аналогичные результаты получены в случае метилового эфира 2-этоксibenзойной кислоты. Выход метилового эфира 2-оксibenзойной кислоты 96%.



При ацетилировании 4-броманизола хлористым ацетилом в присутствии эквимолярного количества AlCl_3 с последующим разложением водой нами был получен 2-окси-5-бромацетофенон с 52% выходом.



Однако 4-броманизол остается без изменений при насыщении его хлороформного раствора хлористым водородом в присутствии AlCl_3 . Следовательно, отщепление алкильной группы при ацетилировании 4-броманизола происходит после вступления ацетильной группы в бензольное кольцо.

4-Метоксиацетофенон, 4-нитроанизол и метиловый эфир 4-метоксibenзойной кислоты аналогично 4-броманизолу в вышеприведенных условиях остаются без изменений.

При взаимодействии AlCl_3 с 2-нитроанизолом в отсутствие хлористого водорода имеет место частичное отщепление метильного радикала (40—45%).

Экспериментальная часть

2-Окси-5-бромацетофенон. К смеси 37,5 г (0,2 моля) 4-броманизола, 26,7 г AlCl_3 при 2—4° прикапывают 17 г (0,2 моля) хлористого ацетила в течение 1 ч. Продолжают перемешивание при комнатной температуре 1 и 3 ч при 40°. Оставляют на ночь, смесь разлагают водой, экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат над серпокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 22,4 г

(52,0%), т. кип. 108—110°/1 мм, т. пл. 54—55° совпадает с данными [5]. М 214/216 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 44,46; Н 3,15; Вг 37,10. $C_8H_7BrO_2$. Вычислено %: С 44,68; Н 3,28; Вг 37,16.

2-Нитрофенол. Смесь 15,3 г (0,1 моля) 2-нитроанизола, 13,4 г $AlCl_3$ и 100 мл абс. хлороформа насыщают сухим хлористым водородом, затем при комнатной температуре перемешивают 3 ч. Реакционную смесь промывают ледяной водой и сушат над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 13,5 г (97,1%), т. кип. 93—95°/8 мм, т. пл. 44—45°. Найдено %: С 51,66; Н 3,60; N 9,95. $C_6H_5NO_3$. Вычислено %: С 51,80; Н 3,62; N 10,07.

Метилвый эфир 2-оксибензойной кислоты. Получен аналогично вышеописанному из 8,5 г (0,05 моля) метилового эфира 2-этоксibenзойной кислоты, 6,7 г треххлористого алюминия и 50 мл абс. хлороформа. Выход 8 г (96,4%), т. кип. 100—102°/10 мм. М 152 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 63,10; Н 5,15. $C_8H_8O_3$. Вычислено %: С 63,15; Н 5,30.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Р. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 136 (1975).
2. А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Т. Л. Григорян, Арм. хим. ж., 17, 177 (1964).
3. А. А. Ароян, Н. С. Большакова, Арм. хим. ж., 22, 601 (1969).
4. W. Borsche, J. Borthenheier, Апп., 553, 250 (1942).
5. K. Kändler, G. Oelschläger, Chem. Ber., 87, 194 (1954).

Армянский химический журнал, т. 57, № 6, стр. 398—401 (1984 г.)

УДК 54+541.6/678.6

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ симм-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

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

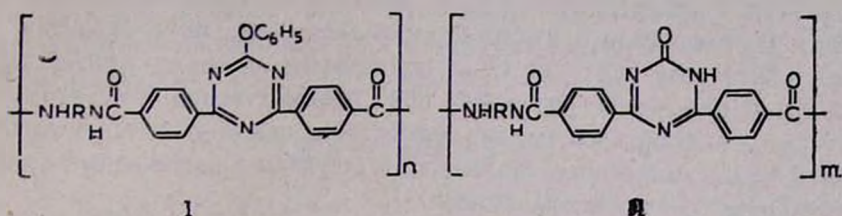
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VII 1983

Ранее [1] нами было сообщено о синтезе дикарбоновых кислот, не содержащих гетероатома в положениях 4,6 триазинового цикла. На основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина (ХФКТ) получен ряд новых полиарилатов; некоторые из них использовались в качестве модификаторов эпоксидных композиций [2]. Представлялось целесообразным синтезировать полиамиды на основе таких дикислот и изучить их свойства.

С этой целью межфазной поликонденсацией растворов дихлорангидридов в четыреххлористом углероде с эквимолярными количествами водно-щелочных растворов диаминов получен ряд новых полиамидов.

В качестве хлорангидридов использовали ХФКТ и хлорангидрид 2-оксо-2,3-дигидро-4,6-бис(4'-карбоксифенил)симм-триазина (ХОКТ). При этом получены полиамиды строения:



где R—остатки *о*-, *м*-, *п*-фенилендиаминов (ФДА), пиперазина (ППЗ), бензидина (БЗД), этилендиамина (ЭДА), гексаметилендиамина (ГМДА). Выходы и некоторые свойства синтезированных полимеров представлены в таблице.

Таблица

Выходы и некоторые свойства полиамидов I и II

Хлорангидрид	Диамин	Выход полимера, %	Т. разм., °C	[η] полн. при 20°, дл/г	Термостойкость (ТГ), °C			N, %	
					C _{B5}	C _{B10}	C _{B50}	най-дено	вычислено
ХФКТ	ЭДА	55	260—266	0,22	315	352	410	15,8	16,0
	о-ФДА	58	275—280	0,18	305	335	450	14,0	14,4
	м-ФДА	74	>415	0,26	305	325	505	14,2	14,4
	п-ФДА	51	>550	0,31	342	400	500	14,8	14,4
	БЗД	27	>560	0,31	400	470	560	12,8	12,5
	ППЗ	36	425—430	0,41	322	350	405	15,3	15,1
ХОКТ	ЭДА	52	280—285	0,24	—	—	—	18,9	19,4
	ГМДА	67	313—318	0,62	335	365	—	16,5	16,8
	о-ФДА	46	261—265	0,15	—	—	—	17,5	17,1
	м-ФДА	65	>400	0,28	—	—	—	16,8	17,1
	п-ФДА	54	>430	0,31	400	460	660	16,7	17,1
	БЗД	62	>510	0,40	400	465	660	14,8	14,4
	ППЗ	60	410—415	0,29	—	—	—	17,7	18,1

Все полученные полиамиды представляют собой высокоплавкие белые и светло-окрашенные порошки. Они хорошо растворяются в концентрированной серной кислоте. Полиамиды на основе алифатических диаминных обладают лучшей растворимостью по сравнению с полиамидами на основе ароматических диаминных.

Строение полученных полиамидов I и II подтверждено данными ИКС. В ИК спектрах I, II обнаружены области поглощения с максимумами при 3350—3325 и 1680—1640 см⁻¹, характерные для NH и C=O амидных связей. В случае полиамидов II, кроме того, обнаружено поглощение слабой интенсивности в области 1745—1735 см⁻¹, характерное для карбонильных групп цикла. Полосы поглощения в области 1600—1500 см⁻¹ соответствуют C=C и C=N сопр. связям [3].

Изучение термоокислительной деструкции полученных полиамидов методом ДТГА показало, что наиболее устойчивыми при нагревании на воздухе являются полиамиды на основе *п*-ФДА и БЗД. Интенсивная потеря массы указанных полиамидов ($G_{\text{в1}}$) начинается при 400—465°, а температура полураспада ($G_{\text{в50}}$) находится в пределах 500—660° (табл.). Полиамиды структуры II оказались более термостойкими, чем I. Так, показатели $G_{\text{в10}}$ и $G_{\text{в50}}$ полиамидов на основе *п*-ФДА структуры I и II равны 400, 500 и 460, 660°, соответственно. Оксо-структура остатков хлорангидридов в плане термостабильности является предпочтительной, что, по-видимому, связано с отсутствием в положении 2 триазинового цикла фенокси-группировки.

Экспериментальная часть

Исходный хлорангидрид (ХФКТ) синтезировали по [1]. Все использованные diamны перед употреблением очищали известными методами [4].

Т. разм. I и II определяли в капиллярах обычным способом, характеристические вязкости ($[\eta]$)—в вискозиметре Уббелюде при 20° для растворов в конц. серной кислоте. ИК спектры I, II записаны на приборе UR-20 в брикетах с КВг. Термогравиметрический анализ проводили на приборе МОМ-102 нагреванием навески полиамида на воздухе (5°/мин).

2-Оксо-2,3-дигидро-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазин (ОДКТ). Смесь 53 г (0,157 моля) полученного по методу [5] 2-оксо-2,3-дигидро-4,6-бис(4'-метилфенил)-симм-триазина и 232 г (0,785 моля) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в 350 мл воды подогревают до 80°. Затем при перемешивании и температуре 100—105° к полученной суспензии медленно (в течение 5 ч) прикапывают 333 мл конц. серной кислоты. По окончании прикапывания смесь кипятят 1,5—2 ч, охлаждают, разбавляют в 1 л воды и отфильтровывают. Осадок на фильтре тщательно промывают водой, переносят в колбу и кипятят с 10 г едкого натра и 15 г активированного угля в воде. Смесь фильтруют, фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4—5, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 100°. Получают 38,4 г (60%) ОДКТ в виде светло-желтого порошка с т. пл. 349—352° (из смеси ДМФА: вода, 4 : 1). Найдено %: С 60,5; Н 3,6; N 12,1. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$. Вычислено %: С 60,3; Н 3,8; N 12,4. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300 (ОН кисл.), 1680 (СО), 1600, 1540, 1500 (C=C и C=N сопр.).

Хлорангидрид 2-оксо-2,3-дигидро-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина (ХОКТ). Смесь 10 г (0,029 моля) ОДКТ и 14 г (0,0673 моля) пятихлористого фосфора в 150 мл CCl_4 кипятят 10 ч и фильтруют в горячем виде. Фильтрат упаривают, осадок перекристаллизовывают из гексана и получают 10 г (90%) ХОКТ в виде бледно-желтого мелкокристаллического порошка с т. пл. 66—68°. Найдено %: Cl 18,9; N 11,5, $\text{C}_{17}\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_5$. Вычислено %: Cl 18,8; N 11,2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1780, 1740 (СОCl), 1610, 1580, 1530, 1500 (C=C и C=N сопр.), 810 (1,4-бзл.).

Межфазная поликонденсация. К 0,1М водно-щелочного раствора ди-амина при перемешивании (1000—1200 об/мин) и температуре 20—25° быстро прикапывают 0,1 М раствор ХФКТ или ХОКТ в CCl_4 и продолжают перемешивание еще 20 мин. В качестве щелочи использовали едкий натр в 20% избытке. Полученные полимеры отфильтровывают, промывают горячей водой, ацетоном и эфиром и высушивают при 100° до постоянной массы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. С. Аванесян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 627 (1978).
2. Г. М. Погосян, Э. С. Аванесян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 36, 273 (1983).
3. Л. В. Беллами, Новые данные по ИК спектрам молекул, Изд. «Мир», М., 1971.
4. «Мономеры для поликонденсации», под ред. В. В. Коршака, Изд. «Мир» М., 1976, стр. 137.
5. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, Э. С. Аванесян, Арм. хим. ж., 31, 634 (1978).



Ֆիզիկական Բիմիւ

Մարգարյան Շ. Ա., Դավթյան Վ. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ. — Դիէթէլուսուֆօքօքիէ ինքնաստեղծարարի ուսումնասիրութիւնը միջուկային մագնիսական ուղղունքի և ինքնազարմիր ուղեկարգողութեան միջոցներով

343

Օրգանական Բիմիւ

Մարգարյան Կ. Ս., Սարգսյան Ս. Հ., Առաքելյան Ն. Մ. — Վասիլև Յու. Բ. —

1,3,4-Տրիպտիկ մետաղականալիքներէ ջրային միջավայրում էլիկտրաբեմիական սինթէզի ուսումնասիրութիւնը

349

Ռոստոմյան Ի. Մ., Իսրայելյան Ա. Գ., Մարտայան Վ. Ա., Զուխաշյան Գ. Ա. — Հալոգենօրգանական միացութիւններէ դիէլեկտրոնալոգիստացումը միջնադարին փոխանցման կառավարողութեան օգտագործմամբ: XI. Վինիլացեթիլէնի ստացումը չհաղցեցած քլոր պարունակող միացութիւններէ դիէլեկտրոնացումով

352

Ավետիսյան Ա. Ա., Գալստյան Ա. Վ., Մելիքյան Գ. Ս. — Հետազոտութիւններ չհաղցեցած լակտոններէ բնագաղառում: LXXXVIII. Բենզիլմիդազոլային և բենզօքսոզոլային օգտակար պարունակող լակտոններէ սինթէզը

357

Կոտայան Ռ. Հ., Սցիսյան Գ. Մ. Վարդանյան Ս. Հ. — Տետրահիդրօպիրան-4-կարբալդէհիդներէ հիման վրա սպիրոբիտերոցիկլերի սինթէզը և նրանց որոշ հատկութիւնները

360

Դուրգարյան Ռ. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Բաղդյան Հ. Ա., Կարապետյան Ժ. Վ. — Բենզալիլէնի համազոլիմերացումն ալիլիոնիտրիլի հետ

368

Խառատյան Վ. Հ., Գևորգյան Ս. Բ., Ղալալյան Վ. Ռ. — Պոլիզոլոգիական համակարգերի ազդեցութեան ուսումնասիրութիւնը պոլիբլոքպոլիմերի թերմոկայունութեան վրա

373

Գրիգորյան Ռ. Գ. — Կաշիկի պատկաստոված համապոլիմերներէ սինթէզը վանդակում (V) միացութիւններէ օգտագործմամբ

377

Գրիգորյան Ռ. Գ. — Կաշիկի վերափոխումը պատկաստոված շղթաներում պոլիմերանյութիական փոխարկմամբ

381

Կարն Խաղորդումներ

Մկրյան Տ. Գ., Զօբանյան Ս. Ա., Սարգսյան Է. Ն. — Ատոմական ջրածնի ռեակցիան գէֆտրէքլորրոմմեթանի հետ

383

Գրիգորյան Լ. Հ., Երայան Ռ. Հ., Քառայան Վ. Մ. — Դալիուսի էքստրակցիոնֆլուօրիմետրիական որոշումը ալիլֆլուպիլիով

385

Կուրտիկյան Տ. Ս., Ղազարյան Ս. Գ. — Ատոմական Թալիուսի և ածխածնի գազի փոխազդեցութեան սպեկտրալ ուսումնասիրութիւնը

388

Ավետիսյան Ա. Ա., Վալեյան Է. Վ., Անարյան Գ. Ս., Դանդայան Մ. Տ. — Հետազոտութիւններ չհաղցեցած լակտոններէ բնագաղառում: LXXXVIII. 3-Կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսիկուսարիլներէ հիդրօլիզի կինետիկական ջուր-օրգանական միջավայրում

390

Շաննազարյան Գ. Մ., Սահակյան Լ. Հ. — Կալիուսի ֆթալիմիդի ռեակցիան վինիլ-ալիլային առիպի քլորիդներէ հետ

393

Քորոսյան Գ. Հ., Գյուլչյան Գ. Դ., Սարգսյան Ս. Ա., Առաքելյան Ն. Մ. — Բա-

րայան Ա. Թ. — Ամոնիումային ազերն ալիլլուցման ռեակցիաներում: XXI. Կարբոնաթթուներէ մօրֆօլիզներէ ալիլլուցումը բենզիլի քլորիդով կատարման ԱՖ-ի ներկայութեամբ էլիկտրաբեմիական եղանակով

394

Իրադյան Մ. Ա., Հաբոյան Ռ. Հ. — Օրոտո-Տեղակալման ալիօքսիբենզոլներում ալիլային և ազիլային պոլիման մասին

396

Դանիկյան Ռ. Զ., Ասատուրյան Ի. Հ., Զուպիլշի Վ. Ն., Պողոսյան Գ. Մ. — Սիմ-Տրիպտիկ պարունակող միջանի նոր պոլիմարիզներէ սինթէզը և հատկութիւններէ ուսումնասիրութիւնը

398

Физическая химия

<i>Маркирян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М.</i> — Исследование самоассоциации диэтилсульфоксида методами ядерного резонанса и инфракрасной спектроскопии	343
--	-----

Органическая химия

<i>Маргарян К. С., Саргисян С. А., Аракелян Н. М., Васильев Ю. Б.</i> — Изучение процесса электрохимического синтеза металлокомплексов 1,2,4-триазола в водной среде	349
<i>Ростомян И. М., Израелян А. Г., Матосян В. А., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрохлорирование галондорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. XI. Получение винилацетилена дегидрохлорированием непредельных хлорсодержащих соединений	352
<i>Аветисян А. А., Галстян А. В., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LXXXVIII. Синтез лактонов, содержащих бензимидазольный или бензоксазольный циклы	357
<i>Куроян Р. А., Сихчян Г. М., Вартанян С. А.</i> — Синтез спиробигетероциклов на основе тетрагидропиран-4-карбальдегидов и некоторые их свойства	360
<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Бадоян Э. А., Карапетян Ж. В.</i> — Сополимеризация бензальдегида с акрилонитрилом	368
<i>Харатин В. Г., Геворкян С. Б., Гавалян В. Б.</i> — Исследование влияния полисопряженных систем на термостойкость полихлоропрена	373
<i>Григорян Р. Г.</i> — Синтез привитых сополимеров кожи с применением соединения ванадия (V)	377
<i>Григорин Р. Г.</i> — Модифицирование кожи полимераналогичным превращением в привитых цепях	381

Краткие сообщения

<i>Мкрян Т. Г., Чобанян С. А., Саркисян Э. Н.</i> — Реакция атомарного водорода с дифторхлорбромметаном	383
<i>Григорян Г. А., Даян Р. Г., Тараян В. М.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение галлия акрифлавином	385
<i>Куртикян Т. С., Казарян С. Г.</i> — Спектральное исследование взаимодействия атомарного таллия с двуокисью углерода	388
<i>Аветисян А. А., Ванян Э. В., Ачарян Г. С., Дангян М. Т.</i> — LXXXVIII. Кинетика гидролиза 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумаринов в водно-органических средах	390
<i>Шахназарян Г. М., Саакян Л. А.</i> — Реакция фталимида калия с хлоридами винильно-аллильного типа	392
<i>Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Саргисян С. А., Аракелян Н. М., Бабалян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXI. Алкилирование морфолидов карбоновых кислот хлористым бензидом в присутствии катамина АВ электрохимическим методом	394
<i>Ирадян М. А., Ароян Р. А.</i> — Об отщеплении алкильного радикала в орто-замещенных алкоксибензолах	396
<i>Даниелян Р. Д., Асатурян И. А., Заплишный В. Н., Погосян Г. М.</i> — Синтез и изучение свойств некоторых новых симм-триазинсодержащих полиамидов	398

CONTENTS

Physical Chemistry

- Markarian Sh. A., Davtian V. S., Beylerian N. M.* — Investigation of the Self-Association of Diethylsulfoxide by NMR and IR Spectroscopy . . . 343

Organic Chemistry

- Margarian K. S., Sargisstan S. A., Arakellian N. M., Vastlyev Yu. B.* — The Reaction Mechanism of the Electrochemical Synthesis of 1,2,4-Triazole Metal Complexes . . . 349
- Rostomian I. M., Israellian A. G., Matosstan V. A., Chukhajian G. A.* — Dehydrohalogenation of Organic Halides in the Presence of Interphase Transfer Catalysts. XI. A Method for Monovinylacetylene Preparation by Dehydrochlorination of Unsaturated Chlorine-Containing Compounds . . . 352
- Avetisstan A. A., Galstian A. V., Melikian G. S.* — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. LXXXVIII. Synthesis of Lactones Containing Benzimidazole and Benzoxazole Rings . . . 357
- Kuroyan R. A., Snkhchian G. M., Vardanian S. A.* — Synthesis and Certain Properties of Spirobiheterocycles Obtained on the Basis of Tetrahydrothiopyran-4-carbaldehydes . . . 360
- Durgarian A. A., Arakellian R. A., Badoyan E. A., Karapetian Zh. V.* — Copolymerization of Benzaldehyde with Acrylonitrile . . . 368
- Kharatian V. H., Guevorkian S. B., Gavallan V. B.* — Investigation of the Influence of Polyconjugated Systems on the Thermostability of Polychloroprene . . . 373
- Grigorian R. G.* — Synthesis of Crosslinked Polymers of Leather Using Vanadium (V) Compounds . . . 377
- Grigorian R. G.* — Modification of Leather by Polymer-Like Transformations in Crosslinked Chains . . . 381

Short Communications

- Mkrtian T. G., Chobanian S. A., Sarkisstan E. N.* — The Reaction of Atomic Hydrogen with Difluorobromochloromethane . . . 383
- Grigorian L. A., Dayan R. H., Tarayan V. M.* — Extractive-Fluorimetric Determination of Gallium by Apyflavin . . . 385
- Kurtiklian T. S., Kazarian S. G.* — Spectral Investigation of the Interaction between Thallium Atoms and Carbon Dioxide . . . 388
- Avetisstan A. A., Vantian E. V., Ajarian G. S., Dungalun M. T.* — LXXXLIII. The Kinetics of the Hydrolysis of 3-Carboxy and 3-Carboxy Coumarins in Aqueous-Organic Media . . . 390
- Shakhnazarian G. M., Saakian L. A.* — The Reaction of Potassium Phthalimide Vinyl-Allylic-Type Chlorides . . . 392
- Torossian G. O., Guekchian G. G., Sargisstan S. A., Arakellian N. M., Babayan A. T.* — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XXI. Alkylation of Carboxylic Acid Morpholides with Benzyl Chloride in the Presence of Calamin-AB by an Electrochemical Method . . . 394
- Iradian M. A., Aroyan R. A.* — Concerning the Splitting of Alkyl Radicals in Ortho-Substituted Alkoxybenzenes . . . 396
- Danielian R. D., Assaturian I. A., Zuplshni V. N., Pogosstan G. M.* — Synthesis and Investigation of Some New Polyamides Containing s-Triazine . . . 368