

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ ՈՒ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (*գլխ. խմբագիր*), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, **Ք. Գ. Մելրոնյան**, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ա. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (*պատ. քարտուղար*), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян (зам. главного редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Э. А. Маркарян,
Г. Т. Мартиросян, **Л. Г. Мелконян**, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

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

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ
 ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1975

Кинетическим методом вымораживания радикалов изучена стадия зарождения цепей в реакции окисления ацетальдегида. Исследования проводились при низких давлениях (0,07—0,5 тор) в интервале температур 280—570°C. Показано, что зарождение цепей в этом случае происходит гетерогенно. Увеличение S/V в 3 раза привело к увеличению скорости реакции в 3 раза. Измеренная энергия активации при этом равна 19 ккал/моль. В условиях высоких давлений и низких концентраций альдегида (0,5%) выявлен гомогенный механизм зарождения с энергией активации 40 ккал/моль.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

Для установления детального механизма цепных газофазных реакций существенно изучение стадии зарождения цепей. Кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [1] позволил подойти к решению этой задачи. С помощью указанного метода были изучены реакции зарождения в процессе окисления водорода, насыщенных углеводородов, а также в ходе распада некоторых галонидных алкилов [2]. Были выявлены две области протекания реакции: высокотемпературная—гомогенная и низкотемпературная—гетерогенная.

Альдегиды являются одним из главных промежуточных продуктов окисления углеводородов. Предполагается, что ацетальдегид и надуксусная кислота, образующаяся при его дальнейшем окислении, ответственны за вырожденное разветвление в процессе цепного окисления многих углеводородов, в частности пропана.

В настоящее время мало работ по изучению стадии зарождения цепей при окислении альдегидов. При изучении окисления пропионового альдегида в статистических условиях Болдуином с сотр. [3] была оценена константа инициирования при 440°C. Вычисленная энергия активации близка к эндотермике процесса $C_2H_5CHO + O_2 \rightarrow C_2H_5CO + HO_2$. Этими же авторами [4] по изменению концентрации CO со временем были измерены константы инициирования при окислении формальдегида при 542, 500, 471, 440°C. Исследования проводились при низких концентрациях формальдегида в воздушной смеси в статических условиях.

Измеренная энергия активации 38,9 ккал/моль практически соответствовала эндотермике реакции $\text{НСНО} + \text{O}_2 \rightarrow \text{НСО} + \text{НО}_2$.

В работе [5] была измерена энергия активации при окислении ацетальдегида, оказавшаяся равной 29 ккал/моль. В отличие от результатов работ [3—5] авторами [6,7] была получена константа инициирования при 123°C и оцененная энергия активации процесса при этом составила около 16 ккал/моль. Эта величина намного ниже эндотермики реакции, что свидетельствует, по-видимому, о гетерогенном протекании процесса на поверхности реакционного сосуда.

В настоящей работе изучалась реакция зарождения цепи при окислении ацетальдегида с помощью кинетического метода вымораживания и накопления радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром.

Методика эксперимента

Исследования проводились в пирексовом реакторе диаметром 0,9 см и длиной 8 см при малых давлениях (0,4 тор) и больших скоростях струи, исключающих возможность развития цепи. Реактор предварительно промывался HF для уменьшения гетерогенной рекомбинации радикалов.

Особые требования предъявлялись к чистоте ацетальдегида и подводящих коммуникаций, т. к. нами было обнаружено, что малейшие примеси в ацетальдегиде приводят к резкому росту концентрации перекисных радикалов. Последние в этом случае удавалось фиксировать в больших количествах уже при 100°C, что можно было связать с наличием перекисей, распадающихся по гетерогенно-радикальному механизму [8]. Помимо этого, нами было замечено, что при хранении ацетальдегида при комнатной температуре наличие следов кислорода приводит к реакции между O_2 и $\text{СН}_3\text{СНО}$ с образованием продуктов (о чем свидетельствовало падение давления в колбе), распад которых также сопровождается резким ростом концентрации радикалов. Поэтому непосредственно перед серией опытов ацетальдегид очищался от примесей путем перегонки и хранился при низкой температуре в атмосфере азота. С целью очистки коммуникаций от следов ацетальдегида система после окончания работы тщательно откачивалась. Чистота ацетальдегида и его концентрация контролировались хроматографически.

На рис. 1 приведена схема установки. Струя воздуха под атмосферным давлением барботировала ацетальдегид, находящийся в бане 1 с $t = -19^\circ\text{C}$, затем через капилляр 2 с пропускной способностью 0,15 см³/мин вытягивалась в зону реакции 3. Смесь содержала 20% альдегида в воздухе. Давление реагентов в зоне реакции варьировалось от 0,07 до 0,5 тор. Исследования проводились в температурном интервале 280—570°C. Продукты реакции направлялись на узел вымораживания 4, помещенный в резонатор ЭПР спектрометра. После 15—30 мин. накопления продуктов реакции в узле вымораживания были зафиксированы перекисные радикалы.

Для получения количественной информации вначале при данной температуре и давлении подбиралось время экспериментов, при котором накопление радикалов на холодной поверхности происходило с постоянной скоростью.

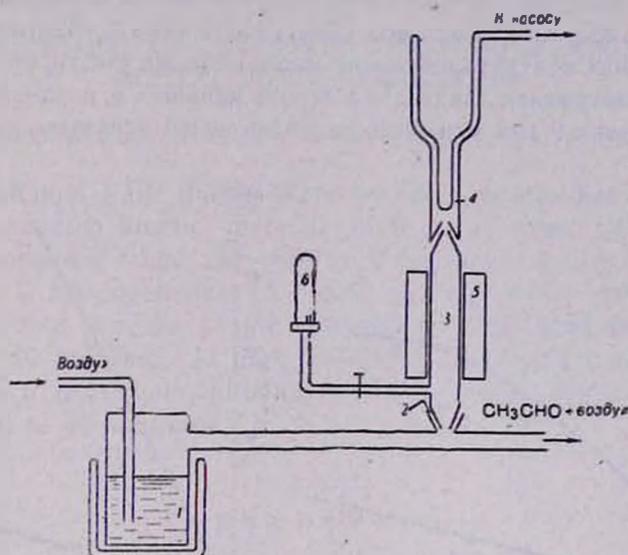


Рис. 1. Схема установки: 1 — ацетальдегид в бане из смеси спирта с сухим льдом, 2 — капилляр, 3 — зона реакции, 4 — узел вымораживания при 77°C, 5 — печь, 6 — вакуумная лампа ЛТ-2 для измерения давления в зоне реакции.

Для всех давлений (0,07—0,5 тор) и температур (280—570°C) нами изучалась кинетика накопления радикалов в ходе реакции. Было показано, что накопление радикалов протекает прямо пропорционально времени контакта в реакторе до 0,15 сек. Вычисленная из температурной зависимости скорости реакции в координатах Аррениуса энергия активации равна 19 ккал/моль. Столь низкое значение энергии активации позволяет предположить гетерогенный механизм зарождения цепей по реакции $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$. Для проверки этого предположения реактор и заполняющая его насадка, предварительно промывались HF и дистиллированной водой. При переходе от пустого реактора к заполненному насадкой S/V возрастало в 3 раза. Следует указать, что в заполненном насадкой реакторе воспроизводимые результаты получались скорее, чем в пустом. Заполнение реактора привело к увеличению скорости реакции в 3 раза. На рис. 2 приведена кинетика накопления радикалов в пустом (II) и заполненном насадкой (I) реакторах при 470°C.

Была сделана также попытка изучения реакции зарождения цепи при атмосферном давлении, но при низком содержании ацетальдегида в воздушной смеси (0,5%). Опыты проводились в пирожовом реакторе диаметром 0,9 см и длиной 13,5 см, обработанном борной кислотой. Исследо-

вания проводились в сравнительно узком интервале температур (310—360°C) при малых временах контакта (0,1—0,4 сек). Продукты реакции через капилляр с пропускной способностью 1 см³/мин направлялись на узел вымораживания, как описано в работе [8], из которой видно, что накопление продуктов при окислении ацетальдегида в струевых условиях в интервале 325—375°C при его 1,5% содержании в воздушной смеси и таких временах контакта ничтожно мало. Если же учесть, что мы работали при концентрациях альдегида в 3 раза меньших и, следовательно, скорости реакции в 9 раз меньшей, развитие цепей исключалось. На рис. 3

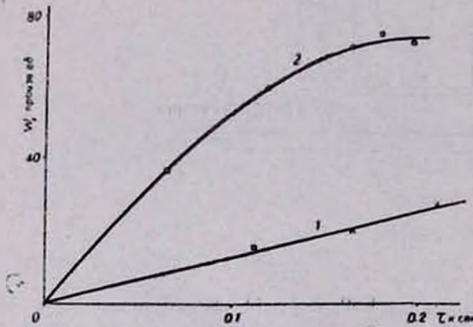


Рис. 2. Кинетика накопления радикалов при 470°C: 1 — в пустом, 2 — заполненном насадкой реакторе.

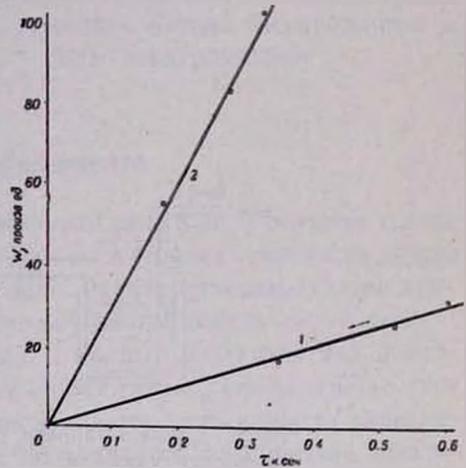


Рис. 3. Кинетика накопления перекисных радикалов при атмосферном давлении при: 1 — 310, 2 — 350°C.

представлена кинетика накопления перекисных радикалов при 310 и 355°C. На основании данных рис. 3 вычисленная истинная энергия активации оказалась равной 40 ккал/моль. Это значение близко к эндотермике процесса $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$. Из полученных нами данных можно заключить, что зарождение цепей при окислении ацетальдегида протекает по двум механизмам: при низких давлениях — гетерогенному, при высоких — гомогенному.

ՇՂԹԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՌԵՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԱՅՆՏԱԿԵՇԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Բ. Ա. ՂԱՐԻՐՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների ստոեցման, կինետիկական եղանակով ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի շղթայի հարուցման ակտը: Ուսումնասիրությունները կատարված են ցածր ճնշումների տակ (0,07—05 տոր և 280—570° ջերմաստիճանային ինտերվալում): Ցույց է տրված, որ շղթայի հարուցումն այս դեպքում կատարվում է հետերոգեն: S/V մեծացումը 3 անգամ

բերում է արագության մեծացման 3 անգամ: Ակտիվացման էներգիան կազմում է 19 կկալ/մոլ: Ացետալդեհիդի մեծ ճնշումների և փոքր կոնցենտրացիաների (0,5%) պայմաններում իշխում է հարուցման հոմոգեն մեխանիզմը 40 կկալ/մոլ ակտիվացման էներգիայով:

THE STUDY OF THE INITIATION STAGE DURING ACETALDEHYDE OXIDATION

K. G. GAZARIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The Initiation stage during acetaldehyde oxidation has been studied by radical freezing kinetic method, at low pressures (0,07—0,5 torr) and the temperature range 280—570°C. It has been shown, that the initiation stage is heterogeneous. A 3 fold increase of the S/V ratio leads to about a 3 fold increase of the reaction rate. The activation energy is found to be 19 kcal/mol. At high pressures very low concentration of acetaldehyde (0,5%) chain initiation is homogeneous with an activation energy equal to 40 kcal/mol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178, 866 (1967).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантасян, А. Б. Налбандян, Арм хим. ж., 25, 95 (1967).
3. R. R. Baldwin, R. W. Walker, D. H. Langford, Trans. Far. Soc., 1969, 65, 792.
4. R. R. Baldwin, A. Fuller, D. Laugford, R. W. Walker, Trans. Far. Soc., 1974, 7, 1257.
5. Н. Соколова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖФХ. 35, 75 (1961).
6. J. B. Farmer, C. A. McDowell, Trans. Far. Soc., 1952, 48, 624.
7. A. Caube, M. Ni clause, M. Letort, Rev. Inst. Franc. Petr. Ann. Coub. Liq., 10 (1955) 786, 929.
8. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 154 (1973).
9. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ И АМИНОВ НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ
СТИРОЛА

Н. А. МЕЛКОНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 7 X 1974

Исследовано влияние pH среды на солюбилизацию стирола. Выяснено, что с его увеличением количество солюбилизованного стирола уменьшается. При этом в случае применения NH_4OH уменьшение величины солюбилизованного стирола более ощутимо. Исследовано также влияние гексаметилендиамина и триэтаноламина на солюбилизацию стирола. Показано, что количество солюбилизованного стирола в присутствии диамина заметно уменьшается, а в присутствии триэтаноламина заметно увеличивается.

Табл. 4, библиографические ссылки 6.

По современным представлениям в мицеллярно-эмульсионных системах элементарные акты полимеризации протекают преимущественно в мицеллах и адсорбированных на поверхности полимерно-мономерных частиц слоях эмульгатора за счет солюбилизованного мономера [1,2].

Поскольку на кинетику полимеризации значительное влияние оказывают pH среды, природа катиона основания, применяемого для регулирования pH, а также природа и концентрация амина, инициирующего систему амин—перекись, то представляет определенный интерес выяснение влияния перечисленных факторов на солюбилизацию мало растворимых в воде мономеров.

Настоящая работа посвящена изучению влияния NaOH , NH_4OH , гексаметилендиамина и триэтаноламина на солюбилизацию стирола.

Измерения солюбилизации проводились по методу определения избыточного давления над раствором эмульгатора [3].

1. Влияние pH среды на солюбилизацию стирола

В качестве водно-мицеллярного раствора был использован 3% раствор алкилсульфоната натрия среднего состава $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (E-30). pH раствора варьировался в пределах 7,4—11 посредством введения в систему NaOH или NH_4OH . Предварительно измеряли растворимость стирола в чистой воде и в растворе E-30 при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) 0,06%, температура измерений 40°.

Необходимо отметить, что в исследованных пределах величины рН. ККМ Е-30 мало изменяются, что согласуется с литературными данными [4,5].

На основании полученных данных по количеству солюбилизированного стирола при различных рН среды в 30 мл 3% раствора Е-30 была рассчитана величина удельной солюбилизации стирола.

Среднее число молекул стирола, приходящееся на одну молекулу эмульгатора (удельная солюбилизация), рассчитывалось по формуле

$$n = \frac{(v - v_0) d_m M_s}{M_m (P - P_0)}$$

где v и v_0 —растворенные количества стирола, мл, M_m и M_s —молекулярные веса мономера и эмульгатора, P —вес эмульгатора, г, P_0 —вес молекулярно растворенного эмульгатора в системе, d_m —удельный вес мономера.

Из данных расчетов, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что увеличение рН среды приводит к уменьшению количества солюбилизированного стирола. При этом в случае применения NH_4OH изменение солюбилизированного количества стирола более ощутимо.

Таблица 1

Влияние рН среды на солюбилизацию стирола (рН изменяется с помощью NaOH)

рН	Количество солюбилизированного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
	г	моль · 10 ³	
7,5	0,322	3,096	1,10
9,2	0,268	2,580	0,93
9,8	0,259	2,490	0,90
10,2	0,241	2,320	0,83
10,7	0,233	2,240	0,80

Таблица 2

Влияние рН среды на солюбилизацию стирола (рН изменяется с помощью NH_4OH)

рН	Количество солюбилизированного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
	г	моль · 10 ³	
7,4	0,282	2,71	1,00
9,3	0,179	1,72	0,53
9,8	0,161	1,55	0,53
10,1	0,143	1,38	0,50
10,8	0,116	1,12	0,40

По всей вероятности, увеличение рН среды приводит к некоторому уменьшению толщины слоя Штерна и к соответственному уменьшению степени локализации стирола на этом участке слоя. Очевидно, катион NH_4^+ приводит к более сильному сжатию слоя Штерна, чем катион Na^+ .

2. Влияние аминов на солюбилизацию стирола

Исследовалось влияние гексаметилендиамина и триэтаноламина на солюбилизацию стирола при 40°. Растворимость стирола в воде при ККМ в присутствии диамина 0,16 мл, триэтаноламина 0,23 мл.

Данные измерений по влиянию концентрации амина на количество солюбилизованного стирола приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Зависимость величины солюбилизации стирола от количества диамина в 3% растворе Е-30

Количество диамина		рН	Количество солюбилизованного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
г	моль · 10 ³		г	моль · 10 ³	
0	0	6,50	0,322	3,10	1,10
0,128	0,676	6,50	0,305	2,93	1,03
0,168	0,890	6,65	0,206	1,98	0,70
0,184	0,975	6,70	0,188	1,81	0,60
0,272	1,440	6,87	0,143	1,38	0,47

Таблица 4
Зависимость величины солюбилизации стирола от количества триэтанолamina в 3% растворе Е-30

Количество амина		рН	Количество солюбилизованного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
г	моль · 10 ³		г	моль · 10 ³	
0	0	6,50	0,313	3,10	1,10
0,0456	0,306	8,56	0,403	3,88	1,37
0,0608	0,407	8,56	0,456	4,39	1,53
0,1520	1,029	8,70	0,502	4,83	1,66
0,3040	2,040	8,70	0,476	4,48	1,60

Из табл. 3 видно, что с ростом концентрации диамина количество солюбилизованного стирола уменьшается. Если исходить из того, что диамин (очевидно и триэтанолamin) распределяется по двум зонам системы—водной фазе и слою Штерна, то данные табл. 3 дают основание полагать, что диамин приводит к уменьшению слоя Штерна и, соответственно, к уменьшению количества солюбилизованного стирола. При этом не исключена возможность, что молекулы диамина, адсорбируясь на поверхности мицелл, приводят к изменению их структуры.

Как видно из табл. 4, с ростом концентрации триэтанолamina количество солюбилизованного стирола увеличивается, что, вероятно, обусловлено изменением структуры мицелл, приводящим к увеличению их эффективного объема.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ pH-ի ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՍՏԻՐՈՒԼԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻՆԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Ն. Ա. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և **Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ**

Հետազոտված է միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ստիրոլի սոլյուբիլացման վրա:

Միջավայրի pH-ը մեծացնելիս նկատվում է սոլյուբիլացված ստիրոլի քանակի փոքրացում, ընդ որում NH_4OH կիրառելիս այդ փոքրացումն ավելի զգալի է, քան NaOH կիրառելիս:

Չափումների արդյունքները հիմք են տալիս ենթադրելու, որ միջավայրի pH-ի մեծացումը բերում է Շտերնի շերտի հաստության փոքրացման և այդ շերտում ստիրոլի լուկալացման համապատասխան փոքրացման:

Հետազոտված է նաև հեքսամեթիլենդիամինի և տրիէթանոլամինի ազդեցությունը ստիրոլի սոլյուբիլացման վրա:

Պարզված է, որ դիամինի ներգործությունն զգալիորեն պակասեցնում է, իսկ տրիէթանոլամինինը՝ ավելացնում սոլյուբիլացված մոնոմերի քանակությունը:

THE EFFECT OF pH AND AMINES ON THE SOLUBILIZATION OF STYRENE

N. A. MELKONIAN and **L. G. MELKONIAN**

The effect of pH on the solubilization of styrene has been studied using NaOH and NH_4ON . The solubilization of styrene is decreased by increasing the pH. This reduction is more noticeable when NH_4ON is used. It has been found also that hexamethylenediamine decreases while triethanolamine increases the amount of solubilized monomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, III (1970); IV симп. «Полимеры—73», Варна, 1973, стр. 65.
2. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969).
3. Н. А. Мелконян, Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, Арм. хим. ж., 25, 916 (1972).
4. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Коллоидные поверхностно-активные вещества, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 94.
5. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
6. Г. С. Уитби, Снятетический каучук, Научно-техн. вэд. хим. лит., М., 1957, стр. 205, 257.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ
ФАЗЫ НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ МОНОМЕРОВ

Л. Г. МЕЛКОНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Е. Н. АТАНАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 I 1975

Изучено влияние концентрации регулятора (*n*-додецилмеркаптана, НДМ) и способа приготовления водно-мицеллярной фазы на солюбилизацию стирола, этилбензола и хлоропрена. Показано, что при введении меркаптана в водную фазу в виде пасты с эмульгатором определенная часть его молекул входит в «архитектуру» мицелл, приводя к увеличению эффективного объема мицеллы до определенного мольного соотношения меркаптан-эмульгатор. Для НДМ и пентадецилсульфоната натрия это соотношение равно 1:4.

Равномерный расход меркаптана по ходу полимеризации хлоропрена при введении его в систему в виде пасты с эмульгатором объясняется тем, что в реакциях участвует преимущественно меркаптан, локализованный в основной зоне полимеризации (в мицеллах и слоях эмульгатора), расход которого пополняется за счет меркаптана, находящегося вне зоны полимеризации.

Меркаптан, введенный в систему после приготовления водно-мицеллярной фазы, практически не влияет на величину солюбилизации, следовательно, и не приводит к увеличению эффективного объема мицелл.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 12.

В настоящее время многие виниловые и диеновые полимеры и сополимеры получают мицеллярно-эмульсионным (латексным) способом. Однако анализ литературного материала показывает, что большинство исследователей не уделяет должного внимания роли мицелл и слоев эмульгаторов в процессах формирования макромолекул [1—3]. Известно [4—10], что способ введения меркаптанового регулятора в эмульсионную систему оказывает существенное влияние на кинетику и механизм полимеризации хлоропрена.

Есть все основания полагать, что кинетика формирования полимеризационных ячеек (ПЯ) и их средний размер (обусловленный числом молекул эмульгатора в ПЯ и их взаимным расположением) определяются не только концентрацией и родом эмульгатора, инициатора и регулятора [5,9], но и тем, в какую фазу, на каком этапе процесса вводится данный компонент в систему и на каком участке слоя эмульгатора происходит его локализация. Данные работ [7—9] относительно линейного расхода меркаптановых модификаторов и равномерного регулирования молекулярного веса (МВ) полихлоропрена при их введении в слой эмульгатора дают основание полагать, что только часть молекул регуля-

тора входит непосредственно в зону реакции (в мицеллы и слой эмульгатора), а другая часть локализуется в другой зоне системы (возможно, в гидрофильно-гидратированном участке слоя). Между этими двумя зонами локализации, очевидно, наступает подвижное равновесие. По всей вероятности, основная зона полимеризации имеет предел насыщения как относительно солюбилизации, так и вхождения молекул регулятора в «архитектуру» мицелл и слоев, особенно, когда регулятор не способен самостоятельно образовать мицеллы и адсорбционные слои.

Известно [9], что солюбилизация мономеров является первичным, определяющим этапом мицеллярно-эмульсионной полимеризации. В связи с этим изучение закономерностей влияния способа введения меркаптанового регулятора в полимеризационную систему на солюбилизацию мономера во многом поможет установить закономерности регулирования молекулярновесового состава полимеров.

В практическом отношении важно исследовать влияние концентрации регулятора и способа приготовления водной фазы на солюбилизацию мономеров.

Экспериментальная часть

Величину солюбилизации определяли измерением упругости паров углеводорода (мономера) над раствором эмульгатора [11,12], поскольку этот метод отличается высокой чувствительностью. Погрешность измерения не превышала 4% отн. Термостатирование системы осуществлялось воздушным термостатом с точностью до $\pm 0,05^\circ$. В качестве солюбилизатов использовались хлоропрен, стирол, модельного соединения—этиленбензол, мицеллообразующего вещества— $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (E-30). Измерения солюбилизации этилбензола и стирола проводили при 30° , хлоропрена при 20° введением стабилизатора 2246—0,5% от веса хлоропрена, с целью предотвращения самопроизвольной полимеризации. Регулятором служил *n*-додецилмеркаптан. Стирол, этилбензол и хлоропрен очищались перегонкой. Во всех опытах концентрация эмульгатора составляла 2% от веса водной фазы, а концентрация НДМ варьировалась в пределах 5—50% от веса эмульгатора.

Водно-мицеллярная фаза готовилась двумя способами: а) из постоянного количества эмульгатора (2 г) и переменного количества регулятора готовили пасту с 3 г воды. Затем полученную пасту вводили в такое количество воды, чтобы получить 2% раствор по эмульгатору, и хорошо перемешивали; б) необходимое количество меркаптана вводили в заранее приготовленный 2% водный раствор эмульгатора и хорошо перемешивали. Приготовленные водно-мицеллярные фазы выдерживались до наступления равновесия (примерно 6 час.). При выдержке водно-мицеллярных систем независимо от способа их приготовления происходит образование тонкого слоя, богатого меркаптаном.

Каждый раз из нижней части водно-мицеллярной системы осторожно отбирали 30 мл и определяли величину солюбилизации исследуемого

вещества. Предварительно были определены растворимости всех исследованных солюбилизатов в водном растворе Е-30 при его критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Таблица

Зависимость величины солюбилизации стирола, этилбензола и хлоропрена от способа приготовления водно-мицеллярной фазы. Эмульгатор Е-30, регулятор — *n*-додецилмеркаптан

Солюбилизат	Температура, °С	Растворимость солюбилизатов при ККМ, % от водной фазы	Величина солюбилизации в 2% растворе Е-30, % от водной фазы	Величина солюбилизации в г на 100 г водной фазы при введении меркаптана	
				в водно-мицеллярный раствор Е-30 (способ б)	в пасту эмульгатора (способ а)
Стирол	30	0,050	0,74	0,74	1,05
Этилбензол	30	0,053	0,71	0,71	1,10
Хлоропрен	20	0,282	0,70	0,70	1,11

Результаты измерений приведены в таблице и на рис. 1 и 2, которые показывают, что введение меркаптана в мицеллярную систему по способу б) не приводит к изменению величины солюбилизации (рис. 1, кр. 1—3). Это говорит о том, что меркаптан не только не солюбилизуется, но и не образует мицелл, способных солюбилизировать исследованные вещества.

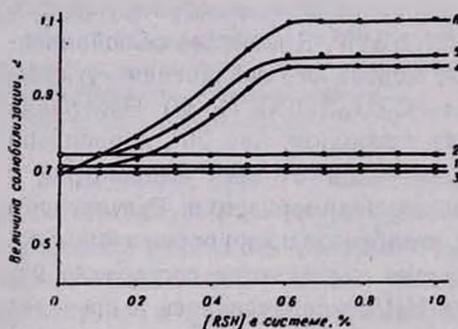


Рис. 1. Зависимость величины солюбилизации стирола (кр. 2, 5), этилбензола (кр. 1, 4) и хлоропрена (кр. 3, 6) от концентрации меркаптана и способа приготовления водно-мицеллярной фазы. Для кр. 4, 5, 6 меркаптан введен в систему в виде пасты с эмульгатором, а для кр. 1, 2, 3 — после приготовления водно-мицеллярной фазы (во всех случаях концентрация эмульгатора равна 2% от водной фазы).

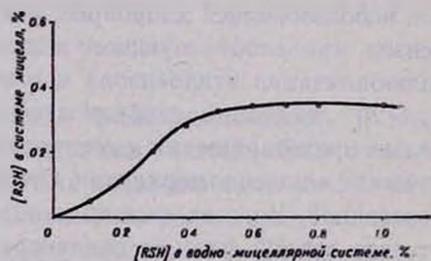


Рис. 2. Зависимость количества меркаптана, вошедшего в «архитектуру» мицеллы, от его количества, введенного в пасту с эмульгатором.

Данные рефрактометрического определения и амперометрического титрования показали, что количество меркаптана в 100 мл раствора, отобранного с нижней части водно-мицеллярной системы (равное

0,012 г), не зависит от концентрации меркаптана, введенного в водно-мицеллярную систему. Расчеты показывают, что соотношение молекул эмульгатора и меркаптана в этих случаях равно 110:1.

Введение меркаптана в систему по способу а) приводит к росту величины солюбилизации до определенного соотношения эмульгатор-меркаптан (рис. 1, кр. 4—6). Так как меркаптан сам не образует мицелл, то увеличение солюбилизации можно объяснить увеличением числа мест локализации за счет вхождения молекул меркаптана в «архитектуру» мицелл. Рефрактометрическим методом и амперометрическим титрованием было показано, что только часть меркаптана входит в состав мицелл (рис. 2). Вхождение молекул меркаптана в «архитектуру» мицелл происходит вполне закономерно. Наблюдается равновесное соотношение между меркаптаном в мицелле и водной фазе. Из опытных данных было рассчитано соотношение молекул эмульгатора и меркаптана в зависимости от концентрации последнего в системе. Оказалось, что максимальное соотношение в «архитектуре» мицелл составляет 4:1. Расчеты показывают, что увеличение числа молекул в мицеллах за счет вхождения НДМ в их «архитектуру» не могло привести к такому увеличению количества солюбилизатов, какое получено опытным путем. Вероятно, вхождение меркаптана в «архитектуру» мицелл приводит не только к увеличению числа мест локализации, но и к образованию дополнительного эффективного объема локализации, что, возможно, связано с глубиной погружения молекул меркаптана в «архитектуру» мицелл. Каждая молекула меркаптана, входящая в архитектуру мицеллы, как бы создает возможность дополнительной локализации одной молекулы солюбилизата. Результаты расчета количества солюбилизатов с учетом этого предположения хорошо согласуются с полученными нами экспериментальными данными.

Из полученных данных видно, что при введении меркаптана в виде пасты с эмульгатором только часть молекул входит в состав мицелл и слоев эмульгатора. Остальная часть меркаптана, находящаяся в водной фазе, очевидно, становится резервуаром и пополняет расход меркаптана в слоях по ходу полимеризации. При этом меркаптан расходуется линейно, пока в системе (вне полимеризационной зоны) имеется его запас.

Высказанные соображения хорошо согласуются с результатами работ [7,9] относительно линейности расхода меркаптановых регуляторов при полимеризации хлоропрена с введением регуляторов в систему в виде пасты с эмульгатором.

ՋՐԱՄԻՅԵԼԱՅԻՆ ՖԱԶԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻՅՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ե. Ն. ԱՔԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կարգավորիչի (առաջնային դոդեցիլմերկապտանի) կոնցենտրացիայի և ջրամիջեկային ֆազի պատրաստման եղանակի ազդե-

ցությունը ստիրոլի, էթիլ բենզոլի և քլորոպրենի սուլյուբիլացման վրա: Ցույց է տրված, որ մերկապտանն էմուլգատորի հետ մածուկի ձևով ջրային ֆազ մտցնելու դեպքում նրա որոշ մասը մտնում է միցելների կառուցվածքի մեջ, մեծացնելով վերջինների էֆեկտիվ ծավալը մինչև մերկապտան-էմուլգատոր որոշակի մոլային հարաբերություն: Այդ հարաբերությունը առաջնային դոզեցիմերկապտանի և նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի համար հավասար է 1:4: Քլորոպրենի պոլիմերացման ընթացքում մերկապտանի հավասարաչափ ծախսը մածուկի ձևով սխտեմ մտցնելու դեպքում բացատրվում է նրանով, որ ռեակցիաներին մասնակցում է գերազանցապես մերկապտանի այն մասը, որը լոկալացված է պոլիմերման հիմնական զոնայում (մեցելներում և էմուլգատորի շերտերում) և որի ծախսը լրացվում է ի հաշիվ պոլիմերացման զոնայից դուրս գտնվող մերկապտանի:

Ջրամիցելային ֆազը պատրաստելուց հետո սխտեմ մտցված մերկապտանը պրակտիկորեն չի ազդում սուլյուբիլացման վրա, հետևաբար չի բերում միցելների էֆեկտիվ ծավալի մեծացման:

THE INFLUENCE OF WATER-MICELLAR PHASE PREPARATION METHOD ON MONOMER SOLUBILIZATION

L. G. MELKONIAN, R. S. HAROUTYUNIAN and Ye. N. ATANASSIAN

The influence of the concentration of *n*-dodecylmercaptane (*n*-DM) and water-micellar phase preparation method on the solubilisation of styrol, ethylbenzene and chloroprene have been studied. It has been shown, that part of mercaptane molecules entere in the micellar „architecture“ when introduced as emulgator containing paste in the water phase thus increases the effective volume of the micelle. When mercaptane is introduced in the system after water-micellar phase preparation it does not practically affect the solubilisation and consequently does not lead to the increase of the effective size of micelles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
2. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, Госхимиздат, вып. 1, 1958, стр. 5; С. С. Медведев, Кинетика и механизм образований и превращений макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
3. A. S. Dunn, Chemistry and Industry, 49, 1406 (1971).
4. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
5. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968); Докт. дисс., ЕГУ, Ереван, 1967.
6. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969); Э. Л. Шакарян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, там же, 23, 9 (1970).
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966), Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 25, 350 (1972); Р. А. Карапетян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1973.

8. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 22, 360 (1969); там же, 21, 874 (1968); Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970); там же, 194 (1969).
9. Л. Г. Мелконян, IV симпозиум «Полимеры-73», Варна, стр. 65. Уч. зап. ЕГУ, № 1. III (1970); Э. Л. Шакарян, канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1971
10. Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 100 (1969); А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова, Арм. хим. ж., 24, 284, 660, 765 (1971)
11. McBaip, O'Connor, J. Am. Chem. Soc., 62, 2855 (1940).
12. R. Patsiga, M. Litt, V. Stanet, J. Phys. Chem., 64, 801 (1960).

рактуре взаимодействия. Как видно из рис. 1, молярное отношение $Mn(VII): A3-II = 5,26:1$, т. е. $Mn(VII): A3-II = 5:1$.

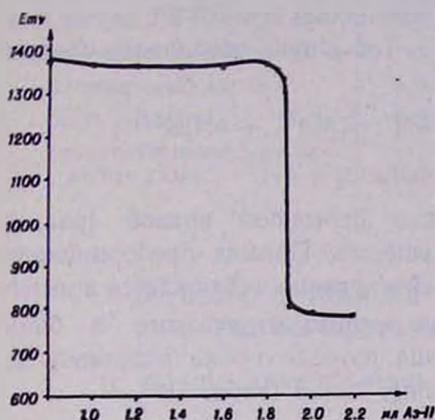


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования марганца (VII) триметилтиошоном. $[Mn(VII)] = 7,6 \cdot 10^{-4} M$, $[A3-II] = 1,9 \cdot 10^{-3} M$ ($V = 25$ мл).

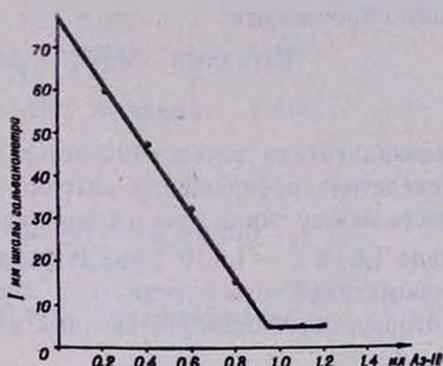


Рис. 2. Кривая амперометрического титрования марганца (VII) с одним индикаторным электродом $[Mn(VII)] = 3,8 \cdot 10^{-4} M$, $[A3-II] = 1,9 \cdot 10^{-3} M$ ($V = 25$ мл).

Амперометрическое определение марганца с одним индикаторным электродом

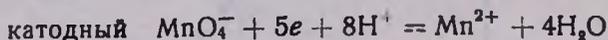
При амперометрическом определении марганца АЗ-II была использована собранная амперометрическая установка. Исследования проводили с применением вращающегося платинового микроэлектрода. Электродом сравнения служил ртутиодидный. Титрования велись при комнатной температуре. На вольт-амперных кривых растворов марганца (VII) наблюдается четко выраженная область диффузионного тока в интервале напряжения 0,2—0,8 в. Электродная реакция для триметилтиошина при этом не наблюдается. Поэтому титрования проводились по току восстановления марганца (VII). Результаты титрования приведены на рис. 2, из которого видно, что эквивалентная точка отмечается четким перегибом кривой, соответствующей также молярному отношению $Mn(VII): A3-II = 5:1$. Аналогичные данные получились в интервале кислотности 0,5—8 н по серной кислоте.

Установлено, что триметилтиошин окисляется марганцем (VII) необратимо, а сам марганец (VII) восстанавливается до четырехвалентного состояния с образованием $Mn(SO_4)_2$ при высоких и MnO_2 при низких кислотностях.

Прямолинейная зависимость между диффузионным током и концентрацией марганца наблюдается в интервале концентрации $1 \cdot 10^{-3} - 7,6 \cdot 10^{-6} M$.

Определение марганца с двумя индикаторными электродами

При биамперометрическом определении марганца (VII) АЗ-II применена собранная схема. Титрования проводились при 0,8 в с двумя платиновыми электродами ($S_1 = S_2 = 1 \text{ см}^2$). Ток в цепи обусловлен следующими процессами:



Эквивалентная точка отмечается четким перегибом кривой (рис. 3) вследствие прекращения катодного процесса. Прямая пропорциональность между силой тока и концентрацией марганца наблюдается в интервале $1,6 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. В условиях амперометрического и биамперометрического определения марганца изучено также поведение некоторых обычно сопутствующих марганцу ионов (табл. 1).

Таблица 1

Элемент	$[\text{Э}]^*$	$[\text{Э}]^*$
	$[\text{Mn}]$ амперометрический вариант	$[\text{Mn}]$ биамперометрический вариант
Mg	2000	2000
Co	2000	2300
Ni	2000	2000
Cd	1000	1000
Ca	1000	1000
Zn	1000	1000
Al	500	500
Fe (III)	500	500
V (V)	100	80
Mo (VI)	100	120
Cr (VI)	10	100
Ti (IV)	80	80

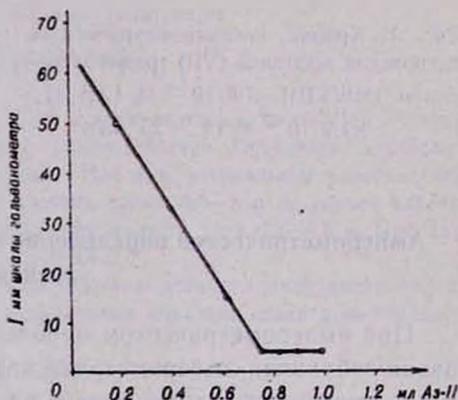


Рис. 3. Кривая амперометрического титрования марганца (VII) с двумя индикаторными электродами $[\text{Mn(VII)}] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $[\text{АЗ-II}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($V = 25 \text{ мл}$).

* $[\text{Э}]$ — концентрация постороннего иона.

Методы проверены на стандартном образце кирпича и на стандартных образцах стали.

Ход анализа. Сталь растворяют в царской водке*, добавляют 10 мл H_2SO_4 и 5 мл H_3PO_4 , нагревают до паров SO_3 , затем разбавляют водой и в присутствии катализатора (Co, Ag) окисляют марганец $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Избыток окислителя разрушают нагреванием и в аликвотном объеме титруют марганец раствором триметилтионина. Полученные результаты приведены в табл. 2.

* Кирпич растворяют в серной кислоте (1:1).

Таблица 2

Стандартный образец	Содержание Мп, %	Получено, %	
		с одним индикаторным электродом	с двумя индикаторными электродами
Магнезитовый кирпич	0,044	0,045	0,044
Сталь (Нихром)	0,880	0,890	0,890
Хромоникельмолибденванадиевая сталь	0,619	—	0,618

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

II. ՄԱՆԳԱՆԻ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Լ. Ա. ՄԵԿԱԿՅԱՆ

Հետազոտված է մանգանի (VII) փոխազդեցությունը տրիմեթիլթիոնինի (A3-II) հետ: Որոշված է Mn-ի և A3-II-ի փոխազդեցության ստեխիոմետրիական գործակիցները:

Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները՝ 0,5—8 և H₂SO₄, մեկ ինդիկատորային էլեկտրոդով դիֆուզիոն հոսանքի մարզը 0,2—0,8 վ, երկու ինդիկատորային էլեկտրոդի դեպքում էլեկտրոդների վրա պոտենցիալը 0,8 վ:

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը և մշակված է մանգանի որոշման եղանակ:

Մեթոդը ստուգված է պողպատի աղյուսի ստանդարտ նմուշների վրա:

THE BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

II. THE AMPEROMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE BY TRIMETHYLTHIOUREA

E. N. HOVSEPIAN and L. A. MEKHAKIAN

An amperometric method has been worked out to determine milligram quantities of manganese (VII) by trimethylthiourea. The determination may be realized for 10^{-3} — $7,6 \cdot 10^{-6}$ M Mn (amperometric method) and $1,8 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \cdot 10^{-5}$ M Mn (biampereometric method) solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Э. Фриц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 364.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ
МЕРКУРОНИТРАТОМ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1975

Предложен метод амперометрического титрования хлоридов меркуронитратом на платиновом вращающемся микроэлектроде. Титрование проводится по анодному току реактива при $+1,3$ в. Прямая пропорциональность между током и концентрацией хлорида наблюдается при титровании $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ М растворов. Возможно совместное титрование нитритов, бромидов и хлоридов. Метод применен для анализа минеральных и сточных вод.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Для определения хлоридов в основном применяется нитрат серебра. Образующийся осадок характеризуется небольшой величиной произведения растворимости. Титрование проводят по катодному току серебра, что приводит к его восстановлению и требует очистки электрода. Кроме этого, нитрат серебра не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к рабочим растворам. Между тем хлорид образует прочные соединения и с солями ртути. Предложен метод определения галогенидов меркуросолями по току восстановления ртути [1—3]. Что же касается применения для этой же цели достаточно устойчивых меркуросолей, то известен метод титрования хлоридов с применением ртутного капающего электрода [4], применение которого на практике ограничено.

В настоящей работе сделана попытка применить в качестве индикаторного платиновый вращающийся микроэлектрод с целью разработки амперометрического метода титрования хлор-ионов меркуронитратом.

Вольт-амперная кривая меркуронитрата, снятая на фоне $0,1$ н серной кислоты, отмечает два электродных процесса: окисление меркуро-иона в области $+0,8$ — $1,4$ в и его восстановление при $+0,4$ в (рис. 1). Следовательно, титрование хлорида меркуронитратом возможно в двух вариантах. Известно, что титрование по анодному току намного предпочтительнее, по этой причине титрование проводили при $+1,3$ в. При титровании до эквивалентной точки в растворе нет ионов, способных вступить в электродную реакцию. После конечной точки титрования диффузионный ток возрастает вследствие анодного окисления избыточного количества меркуроиона. Кривая титрования приобретает вид типа «б». Прямая пропорциональность между током и концентрацией наблюдается при определении $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ М растворов хлорида.

При титровании разбавленных растворов (10^{-5} М) на кривой титрования наблюдается характерный «горб», обусловленный недостаточной скоростью образования осадка Hg_2Cl_2 . Однако на определении конечной точки это не отражается.

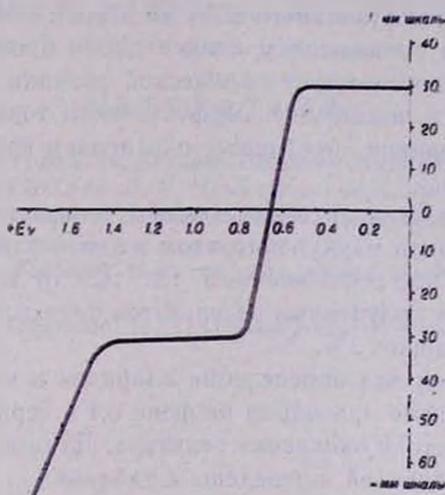


Рис. 1. Вольт-амперная кривая $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора меркуронитрата на фоне 0,1 н серной кислоты.

Изучено влияние иодид- и бромид-ионов, сопутствующих хлориду, на его амперометрическое титрование меркуронитратом. Произведения растворимости иодида и бромида ртути равны $\text{Pr}_{\text{Hg}_2\text{I}_2} = 4,5 \cdot 10^{-29}$ и $\text{Pr}_{\text{Hg}_2\text{Br}_2} = 5,8 \cdot 10^{-23}$, следовательно, иодид и бромид начнут осаждаться раньше хлорида. Как иодид, так и бромид окисляются на платиновом электроде при потенциале $+1,0-1,4$ в, следовательно, они будут участвовать и в электродном процессе. Кривая титрования иодида, бромида и хлорида меркуронитратом при $+1,3$ в приведена на рис. 2.

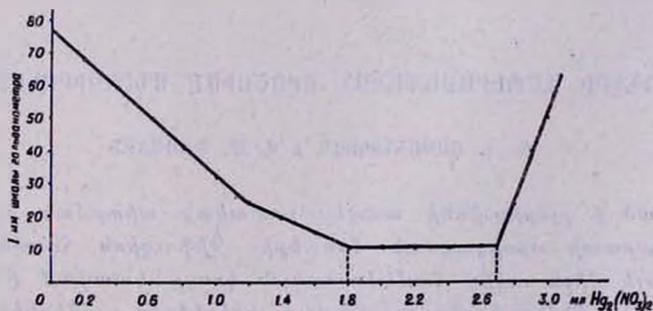


Рис. 2. Кривая титрования 2,0 мл $1 \cdot 10^{-2}$ н КJ; 1,0 мл $1 \cdot 10^{-2}$ н КBr и 1,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ н КCl; $1,69 \cdot 10^{-2}$ н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

На ней ясно видны три перегиба, соответствующие завершению реакций между иодидом, бромидом, хлоридом и меркуронитратом. Диффузионный ток в начале титрования обусловлен окислением иодида. Снижение тока происходит до полного завершения химической реакции с иодидом, что регистрируется первым перегибом на кривой титрования. Дальнейшее снижение диффузионного тока до второй конечной точки титрования обусловлено уменьшением концентрации бромид-ионов. Горизонтальный участок соответствует химической реакции между хлоридом и меркуронитратом, а повышение диффузионного тока после третьей конечной точки титрования объясняется окислением избыточного количества меркуронитрата.

Таким образом, становится возможным совместное титрование иодида, бромида и хлорида меркуронитратом в одной аликвотной части. Титрование возможно при соотношении $I^-:Br^-:Cl^-$ от 1:10 до 10:1. Математическая обработка полученных результатов показывает, что ошибка определения не превышает 2%.

Метод применен для определения хлоридов в минеральных и сточных водах. Титрование проводили на фоне 0,1 M серной кислоты при потенциале +1,3 в по току окисления реактива. Данные, являющиеся средними из трех определений, приведены в таблице.

Таблица

Результаты определения хлоридов* в минеральных и сточных водах

Наименование воды	Найдено хлорида, г/л		Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
	непосредств. титрованием	методом добавок		
„Джермук“	0,299	0,294	0,005	1,84
„Севан“	0,528	0,539	0,011	2,16
Сточная вода	0,718	0,710	0,008	1,11

* В минеральных и сточных водах содержание бромидов и иодидов на 2—3 порядка меньше. Поэтому ошибка определения хлоридов в этих объектах не может превышать 1—2%.

ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵՐԿՈՒՐՈՆԻՏՐԱՏՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է Քլորիդ-իոնի ամպերաչափական տիտրման եղանակ ըստ մերկուրոնիտրատի օքսիդացման հոսանքի: Դիֆուզիոն հոսանքի և կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կապը նկատվում է $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ Մ լուծույթներում: Ցույց է տրված լողիղների, բրոմիդների և Քլորիդների համատեղ տիտրման հնարավորությունը: Մեթոդը կիրառված է հանքային և արտադրական ջրերում Քլորիդների որոշման համար:

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF CHLORIDES BY
MERCURONITRATE

G. N. SHAPOSHNICOVA and V. M. TARAYAN

An amperometric titration method has been worked out for the determination of chlorides in industrial and mineral waters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Сидоренко, В. И. Гордиенко, Доклады Нефтехим. секция Башкирского республиканского правления ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 3, УФА, 1968, стр. 94.
2. В. Ф. Торопова, А. И. Петухова, Новые исследования в полярографии, Изд. «Штиинца», Кишинев, 1972, стр. 135.
3. А. И. Петухова, В. Ф. Торопова, Известия вузов, «Химия и химическая технология», 14, № 1, 688 (1971)
4. А. Ю. Пиксар, Х. Х. Хедреярв, Тр. Таллинского политехн. инст., № 323, 125, 1972.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547+519.27

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XVI. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИХЛОРМЕТИЛАРИЛКАРБИНОЛОВ
 ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЯТИОКСИ ФОСФОРА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1975

Методом конкурирующих реакций исследована относительная реакционная способность серии трихлорметиларил (фенил, *o*-, *m*- и *p*-толил, *p*-хлорфенил, *p*-нитрофенил)карбинолов по отношению к пятиокиси фосфора в циклогексане при $78 \pm 1.5^\circ$. Относительная реакционная способность, определенная в виде факторов парциальной скорости, близка к единице, что указывает на малую чувствительность дегидратационной изомеризации к полярным изменениям в *o*-, *m*- и *p*-положениях бензольного ядра и свидетельствует о слабо выраженном ионном характере переходного состояния.

Табл. 2. библиографических ссылок 6.

Ранее нами было найдено, что трихлор (бром) метиларилкарбинолы под действием пятиокиси или хлорокиси фосфора, а также на промышленных алюмосиликатах подвергаются дегидратационной изомеризации (ДИ) (позднее названной модифицированной ретропинаколиновой перегруппировкой), образуя α, β, β -трихлор (бром)стиролы с высокими выходами [1—3]. Было показано также образование карбониевого центра в реакционной смеси арилкарбинол- P_2O_5 [4].

В настоящей работе методом конкурирующих реакций (КР) определена относительная реакционная способность трихлорметиларил (фенил, *o*-, *m*- и *p*-толил, *p*-хлорфенил, *p*-нитрофенил)карбинолов (АТМК) по отношению к пятиокиси фосфора в циклогексане при 78° . Относительная реакционная способность замещенных и незамещенного (взятого в качестве стандарта) карбинолов $\left(\frac{k}{k_0}\right)$ определена в виде факторов парциальной скорости по формуле

$$\frac{k}{k_0} = \frac{[z\text{-ТХС}]}{[\text{ТХС}]} \bigg/ \frac{[A_0]}{[B_0]} \quad (1)$$

где $z\text{-ТХС}$ и ТХС —концентрации замещенных и незамещенного α, β, β -трихлорстиролов, A_0 и B_0 —концентрации исходных карбинолов.

В ходе эксперимента выбраны условия, обеспечивающие равенство концентраций A_0 и B_0 . Это достигнуто использованием большого избытка исследуемых карбинолов по отношению к P_2O_5 (последний берется в очень малых количествах) и проведением реакции до 5% превращения во избежание существенного изменения концентраций A_0 и B_0 вследствие различия их реакционных способностей. Таким образом, в течение всего опыта $[A_0] \approx [B_0]$ и уравнение (1) получает вид

$$\frac{k}{k_0} = \frac{[3\text{-ТХС}]}{[\text{ТХС}]}$$

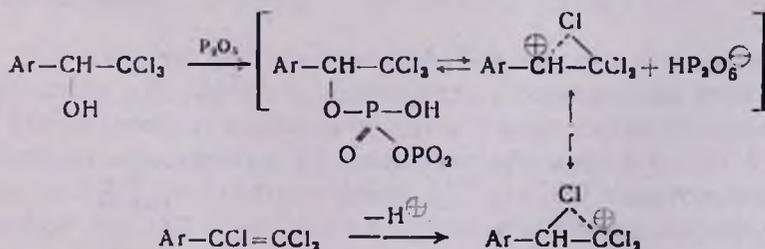
Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1
Относительные скорости реакции ДИ АТМК
с пятиокисью фосфора при $78 \pm 1,5^\circ$ *

Карбинолы	$\frac{k}{k_0}$	σ
<i>o</i> -CH ₃	1,02	—
<i>m</i> -CH ₃	1,01	-0,07
<i>p</i> -CH ₃	1,03	-0,11
<i>p</i> -Cl	1,05	0,20
<i>p</i> -NO ₂	0,907	0,78

* Измерения сделаны относительно фенилтрихлорметилкарбинола.

Как видно из табл. 1, экспериментальное значение $\frac{k}{k_0}$ близко к единице. Это означает, что в целом влияние *o*-, *m*- и *p*-заместителей ароматического ядра на скорость ДИ незначительно, несмотря на большое различие значений σ -Гаммета. На основании этих данных в качестве рабочей может быть предложена схема



согласно которой в начале реакции образуется эфир фосфорной кислоты, превращающийся в неклассический ион карбония, из которого миграцией хлора и выбросом протона получается ТХС.

Исследования по выяснению промежуточных стадий реакции продолжаются.

Экспериментальная часть

Чистота исходных карбинолов, а также накопление ТХС в ходе реакции контролировались методом ГЖХ на приборе ЛХМ-7А, детектор—по теплопроводности. Размеры колонок 3000·4 мм (сталь), наполнение—хромосорб-С, пропитанный силиконовым Е-301 5%. Термостатирование колонок 230°, скорость газа-носителя He 70 мл/мин.

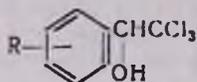
Циклогексан очищен от примеси бензола нитрованием при комнатной температуре смесью азотной и серной кислот [5].

Трихлорметиларилкарбинолы. К реактиву Гриньяра, приготовленному из соответствующего арилбромиды (1 моль) и порошка Mg (1 г-ат) в 120 мл абс. ТГФ, охлажденного до -5° , в течение 3 час. прибавлена смесь равных объемов хлораля (1 моль) и ТГФ. Реакционная смесь оставлена на ночь, после гидролиза водным раствором хлористого аммония (60 г NH_4Cl , 140 мл воды) продукт экстрагирован ТГФ, высушен над MgSO_4 и перегнан под вакуумом. Данные приведены в табл. 2.

Трихлорметил(*п*-нитрофенил)карбинол получен по [6].

Синтезированные карбинолы содержали 97—98% основного вещества (по ГЖХ).

Таблица 2



R	Т. кип., °С/ мм	Т. пл., °С	n_D^{20}	Выход, %
H	158/26	37	1,5673	95
<i>о</i> -CH ₃	143—144/27	48	—	30
<i>м</i> -CH ₃	165—167/30	—	1,5621	55
<i>п</i> -CH ₃	136—138/18	—	1,5645	70
<i>п</i> -Cl	181—183/23	—	1,5800	73
<i>п</i> -NO ₂	183—185/2	93	—	72

Определение реакционной способности АТМК методом КР. Смесь по 0,02 моля замещенного и незамещенного АТМК, 30 мл циклогексана и 0,01 моля пятиоксида фосфора при интенсивном перемешивании нагревалась 7 час., при этом обеспечивается 5% превращение карбинолов в ТХС. Концентрации ТХС и з-ТХС определены методом ГЖХ по калибровочным кривым зависимости площади пика (см^2)—ТХС (г), полученным при помощи растворов ТХС в циклогексане.

ՄՈՆԵԿՈՒԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIV. ՏՐԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱՐԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՈՍՅՈՐԻ ՊԵՆՏՕՔՍԻԻ ԵՎԱՏՄԱՄ ՑԻԿՈՆՇԵՔՍԱՆՈՒՄ

Ա. Չ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐԻԱՆ

Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով ուսումնասիրված է տրիքլորմեթիլարիլֆենիլ, օ-, մ- և պ-տոլիլ, պ-քլորֆենիլ, պ-նիտրոֆենիլ) կարբինոլների հարաբերական ռեակցիոնունակությունները ֆոսֆորի պենտօքսիդի նկատմամբ ջիկլոհեքսանում $78 \pm 1,5^{\circ}$ և ցույց է տրված, որ դեհիդրատացիոն իզոմերացման ռեակցիան զգալուն չէ արոմատիկ օղակում բևեռային փոփոխությունների նկատմամբ:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XVI. REACTIVITY OF TRICHLOROMETHYLARYLCARBINOLS
RELATIVE TO PHOSPHORUS PENTOXIDE IN CYCLOHEXANE

A. H. GHUKASSIAN and G. M. SHAHNAZARIAN

Reactivity of some trichloromethylarylcarbinols and the influence of substituents in aromatic ring on the rearrangement reaction has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Շահնազարյան, Ա. Օ. Գուկասյան, Մ. Թ. Դանյան, Վ. Տ. Վոսկանյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, 81 (1972).
2. Тезисы докладов республиканской конференции молодых ученых-химиков, Ереван, 1975, стр. 10.
3. Գ. Մ. Շահնազարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 27, 677 (1974).
4. Ա. Օ. Գուկասյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 28, 505 (1975).
5. R. W. Crowe, Cb. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5406 (1951).
6. E. D. Bergmann, D. Ginsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5012 (1950).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ
 ОБРАЗОВАНИЯ α -АЛКИЛ- γ -(N-БЕНЗИЛ)ВАЛЕРОЛАКТАМОВ
 ИЗ ЛАКТОНОВ

С. М. АКОПЯН, С. В. АРАКЕЛЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1974

Установлено, что с увеличением числа углеродных атомов алкильных радикалов в α -по-
 γ -(N-бензил)валеролактамов взаимодействием α -алкил- γ -валеролактонов с бензилами-
 ном (БА) в толуольном растворе. Показано, что в интервале 80—110° скорость реакции
 лактон-лактамино превращения выражается кинетическим уравнением

$$W_0 = K (L)_0^1 (BA)_0^1$$

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением

$$K = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-19200/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$$

Установлено, что с увеличением числа углеродных атомов алкильных радикалов в α -по-
 ложении лактона скорость образования лактама уменьшается.

Рис. 6, библи. ссылка 1.

Нами было изучено взаимодействие α -алкил- γ -валеролактона с бен-
 зиламином (БА), приводящее к α -алкил- γ -(N-бензил)валеролактаму [1].
 В настоящей работе изучены кинетика и механизм реакции α -алкил- γ -
 валеролактонов с БА в толуольном растворе в интервале 80—110°.

За скоростью реакции следили по накоплению продукта и расходу
 исходных веществ методом ГЖХ на приборе ХЛ-69. Размер колонки
 2000×5 мм, твердый носитель—хроматон-N, неподвижная фаза SE-301,
 газ-носитель—гелий (60 мл/мин), ток через катарометр 110 ма, темпера-
 тура испарителя 300°, температура колонки 200°.

Все измерения, связанные с вариациями концентраций и температур,
 сделаны на примере α -бутил- γ -валеролактона, в качестве внутреннего
 стандарта был выбран α -пропил- γ -(N-бензил)валеролактама. На рис. 1
 приведены кинетические кривые, полученные при 80—110°. Соответствующий
 лактам был обнаружен через 15 мин. после начала реакции. На ос-
 новании этого и принимая во внимание то, что в этом интервале зави-
 симость прямолинейная, можно определить начальную скорость. Рис. 2
 и 3 показывают зависимость начальной скорости реакции от начальных
 концентраций α -бутил- γ -валеролактона и БА.

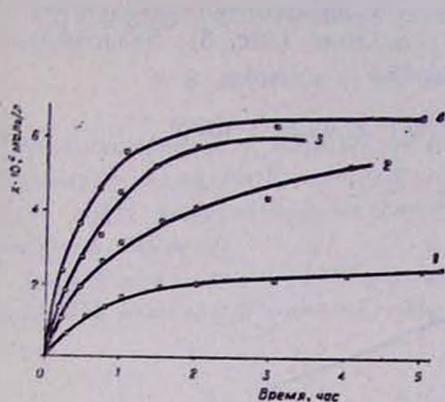


Рис. 1. Кинетические кривые реакции α -бутил- γ -валеролактон—БА при различных температурах: 1—80, 2—90, 3—100, 4—110°.

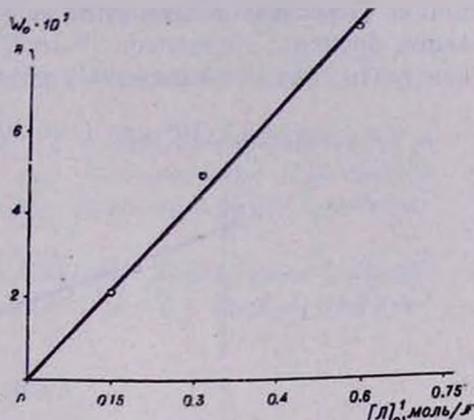


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации лактона.

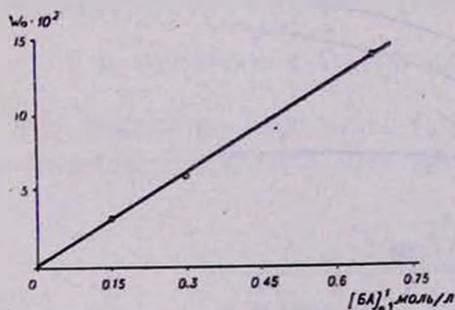


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации БА.

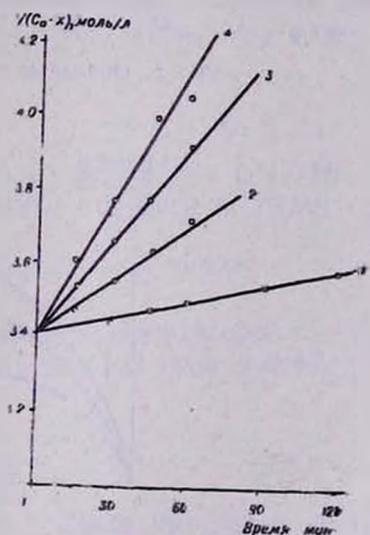


Рис. 4. Зависимость $1/C_0 - X$ от времени: 1—80, 2—90, 3—100, 4—110°.

Из рис. 4 видно, что лактон-лактамное превращение подчиняется уравнению второго порядка (первого порядка по лактону и первого порядка по БА) и что при всех приведенных температурах скорость начального периода реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K (Л)_0^1 (БА)_0^1 \quad (1)$$

где $(L)_0$ —начальная концентрация лактона, $(BA)_0$ —начальная концентрация бензиламина. Вычисленное значение эффективной энергии активации процесса составляет $19,2 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 5). Зависимость константы скорости выражается уравнением

$$K = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-19200/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$$

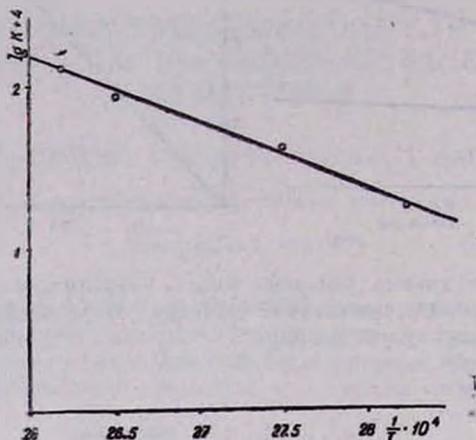


Рис. 5. Определение энергии активации реакции.

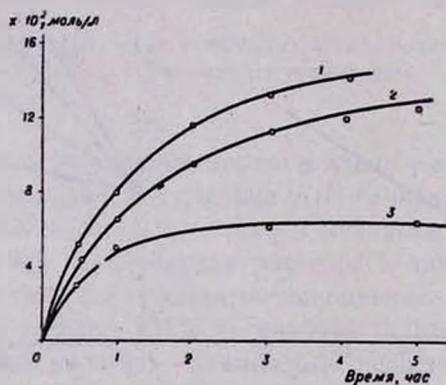


Рис. 6. Влияние заместителя на скорость образования лактама:
1 — CH_3 , 2 — C_2H_5 , 3 — C_4H_9 .

Кривые 1,2,3 рис. 6 относятся к заместителям CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , соответственно. Данные рис. 6 однозначно показывают, что с увеличением молекулярного веса алкильного радикала в α -положении исходного лактона скорость реакции лактон-лактамового превращения уменьшается. При замене метильной группы этильной скорость уменьшается примерно в 1,25 раз, а бутильной—в 1,7 раз. Влияние радикалов, по-видимому, связано с пространственными факторами.

Զերմամասնաբաժնի եվ Տեղակալիցի Ազդեցութեանը α -Ալկիլ- γ -[N-Բենզիլ]Վալերոլակտամի Առաջացման Ռեակցիայի վրա

Ս. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տուլուոլի լուծույթում α -ալկիլ- γ -վալերոլակտոնի և բենզիլամինի ռեակցիայի արագության վրա ջերմաստիճանի և α -դիրքում դտնվող ալկիլ ռադիկալների ազդեցությունը գազա-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի մեթոդով:

Յույց է տրվել որ 80—110° ջերմաստիճանային միջակայքում լակտոն-բենզիլամին ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_0 = K \cdot (I)_0 (BA)_0$$

Արագության հաստատունի կախվածությունը ջերմաստիճանից արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$K = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-19200/RT) \text{ մամ}^{-1} \cdot \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1}$$

Կախված α -դիրքում տեղակալիչի բնույթից ռեակցիայի արագությունը փոփոխվում է, ընդ որում ածխաջրածնային ռադիկալի մեծացումից փոքրանում է ռեակցիայի արագությունը:

THE EFFECT OF TEMPERATURE AND SUBSTITUENT ON THE FORMATION OF α -ALKYL- γ -[N-BENZYL]-VALEROLACTAMS

S. M. HAKOPIAN, S. V. ARAKELIAN and M. T. DANGHIAN

The effect of temperature and substituents on the formation of α -alkyl- γ -[N-benzyl]-valerolactam in toluene solutions has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 518 (1972).

РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

ГИДРОКАРБЭТОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПОМОЩИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

М. Б. ОРДЯН, В. С. ГРИГОРЯН, Р. В. АВЕТИСЯН и Я. Т. ЭЙДУС

Ереванский медицинский институт
 Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Поступило 21 V 1976

Осуществлено гидрокарбэтокселирование олефинов при помощи этилового эфира муравьиной кислоты при атмосферном давлении в условиях сернокислотного катализа.

Показано, что повышение концентрации и количества серной кислоты, количества этилового эфира муравьиной кислоты и повышение температуры в исследованном интервале приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее исследовалось гидрокарбалкокислирование олефинов муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии концентрированной H_2SO_4 с последующим добавлением предельных спиртов [1—3].

В настоящей работе приведены результаты исследований по осуществлению одностадийного способа гидрокарбэтокселирования олефинов (пентена-1, гексена-1, гептена-1, октена-1) при помощи этилового эфира муравьиной кислоты в условиях сернокислотного катализа.

В результате реакции получают разветвленные сложные эфиры, содержащие третичный или четвертичный атом углерода в α -положении к карбэтоксильной группе, и соответствующие кислоты. На примере гексена-1 изучено влияние ряда факторов на протекание реакции: концентрации, соотношения реагентов, скорости подачи олефина и температуры. В качестве стандартных были приняты мольное отношение $H_2SO_4:C_6H_{12}:HCOOC_2H_5=8:1:3$, температура реакции 30° , скорость подачи гексена-1 $0,25$ г-м/час. Применялась 96% серная кислота.

Как видно из табл. 1, увеличение мольного отношения серной кислоты или этилового эфира муравьиной кислоты к олефину приводит к увеличению выходов сложных эфиров, уменьшению выходов карбоновых кислот и увеличению суммарных выходов.

При повышении температуры от 20 до 30° выход эфиров и кислот увеличивается. Дальнейшее повышение температуры не оказывает никакого действия.

Таблица 1

Гидрокарбэтокселирование гексена-1

Условия реакции	Выход, %		Содержание в смеси кислот, %				
	сложные эфиры	карбоновые кислоты	α -метил- α -этил-масляной	α, α -диметилвалериановой	α -этилвалериановой	высших	
$\text{HCOOH}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$	2	26,6	30,0	4	32	52	12
	3	63,3	10,4	6	38	45	11
	4	61,8	10,1	8	36	42	14
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$	4	44,8	19,4	17	30	37	16
	6	58,2	14,0	10	35	42	13
	8	63,3	10,4	6	38	45	11
Температура реакции, °C	20	44,0	20,9	7	40	39	14
	30	63,3	10,4	6	38	45	11
	40	60,1	14,1	8	43	37	12
	56	57,9	12,5	10	42	38	10
Скорость прибавления C_6H_{12} , г-м/час	0,5	43,5	30,1	9	41	43	7
	0,25	63,3	10,4	6	38	45	11

Увеличение скорости прибавления гексена приводит к снижению выходов эфиров (табл. 1).

Таблица 2

Гидрокарбэтокселирование олефинов C_6-C_9

Олефин	Выход, %		Содержание в смеси кислот, %		
	сложные эфиры	карбоновые кислоты	α, α -диметилалкановых	α -этилалкановых	высших
Гексен-1	63,3	10,4	α, α -диметилвалериановой 38 + 6*	α -этилвалериановой 45	11
Гептан-1	60,5	16,7	α, α -диметилкапроновой 72	α -этилкапроновой 20	8
Октен-1	60,0	18,8	α, α -диметилэнантовой 70	α -этилэнантовой 21	9
Нонен-1	59,5	18,3	α, α -диметилкаприловой 65	α -этилкаприловой 25	10

* Содержание этилового эфира α -метил- α -этилмасляной кислоты.

Экспериментальная часть

К 96% H_2SO_4 при интенсивном перемешивании с постоянной скоростью 0,25 г-м/час добавлены одновременно oleфин и этилформиат.

После 3-часового перемешивания при той же температуре (30°) реакционная смесь оставлена на ночь, а затем разбавлена ледяной водой. Соотношение $H_2SO_4:HCOOC_2H_5:олефин=8:4:1$. Выделение образовавшихся этиловых эфиров и карбоновых кислот, определение состава смесей эфиров методом ГЖХ проводились по [4,5].

**ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՀԻԻՐՈՎԱՐԲԷԹՓՄԻԼԱՑՈՒՄԸ ՄՐՋՆԱԹՔՎԻ
ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ՄԾՄԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Վ. Ս. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Բ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Յա. Տ. ԷՅԴՈՒՍ

Ուսումնասիրված է C_6-C_9 ալիֆատիկ շարքի օլեֆինների հիդրոկարբէթօքսիլացումը մեկ ստադիայով մրջնաթթվի էթիլէսթերի օգնությամբ ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում:

Ռեակցիայի արդյունքում ստացվել են ճյուղավորված էսթերներ, որոնք կարբէթօքսիլ խմբի նկատմամբ α-դիրքում պարունակում են հրրորդային կամ չորրորդային ածխածնի ատոմ:

Որպես ստանդարտ ընդունված են ԼՂԵԼ ռեակցիայի հետևյալ պայմանները՝ մոլային հարաբերությունը $H_2SO_4:HCOOC_2H_5:օլեֆին=8:3:1$, օլեֆինի ավելացման արագությունը 0,25 գ-մոլ/ժամ, ռեակցիայի ջերմաստիճանը 30°:

HYDROCARBALKOXYLATION REACTIONS

HYDROCARBETOXYLATION OF OLEFINS BY ETHYL FORMATE USING SULFURIC ACID AS A CATALYST

M. B. ORDIAN, V. S. GRIGORIAN, R. V. AVETISSIAN and Ya. T. EYDUS

Using sulfuric acid as a catalyst the hydrocarbethoxilation on olefins has been carried out by means of ethyl formate and selectivity of the reaction towards the formation of esthers studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Арм. хим. ж., 20, 34 (1967).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 487, 578 (1965).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Арм. хим. ж., 19, 765 (1965).
4. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОрХ, 1, 880, 1177 (1965); Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 487 (1965); 16, 758 (1965); Сб. Проблемы органического синтеза, Изд. «Химия», М., 1965, 5, 10; М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, ЖОрХ, 1, 1783 (1965), Арм. хим. ж., 19, 765 (1965); 20, 34 (1967).
5. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XI. НЕКОТОРЫЕ *N*-АРИЛАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 3-ФЕНИЛ(ИЛИ
o-ОКСИФЕНИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПИЛАМИНЫ

Э. А. МАРКАРЯН, Р. С. БАЛАЯН, О. М. АВАКЯН и А. С. ЦАТИНЯН

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

Поступило 24 II 1975

Взаимодействием бензальацетона с фенолом синтезировали 4-фенил-4-*o*-оксифенил-бутанон-2 (I). Конденсацией I с фенамином, гомовератриламином и 4,4-дифенил-2-аминобутаном через соответствующие основания Шиффа синтезированы амины V.

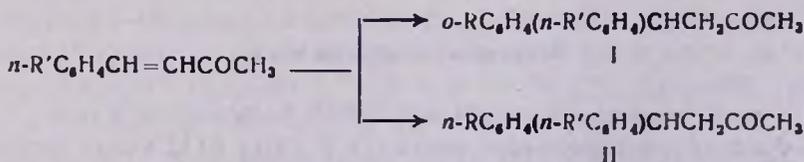
Конденсацией 4,4-дифенил-2-аминобутана (VI) с хлорангидридами 3,4-диметоксифенилуксусной, дифенилуксусной и дифенилпропионовой кислот VII получены амиды VIII, восстановленные до аминов IX.

Библ. ссылок 3

Ввиду того, что описанные в предыдущей работе соединения, содержащие гидроксильную группу в ароматическом ядре, оказались эффективными адренолитиками, мы продолжили дальнейший поиск связи между строением и биологической активностью среди производных арилалкиламинов как с гидроксильной группой, так и без нее.

В синтезе новых диарилалжиламинов, содержащих фенольный гидроксил, в качестве исходного продукта был использован 4-фенил-4-*o*-оксифенилбутанон-2 (I), полученный конденсацией фенола с бензальацетоном в присутствии треххлористого алюминия.

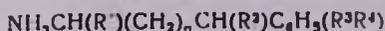
o-Положение гидроксильной группы установлено сравнением с *n*-изомером, полученным конденсацией *n*-оксибензальацетона [1] с бензолом.



I. R=OH, R'=H; II, R=H, R'=OH.

Восстановлением оксима I получен 4-фенил-4-*o*-оксифенил-2-аминобутан (III).

Конденсацией I с фенамином, гомовератриламином или 4,4-дифенил-2-аминобутаном (IV) [2] через соответствующие основания Шиффа, гидрированные без выделения, получены амины V.



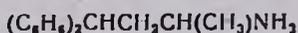
IV



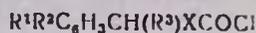
V

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n
а.	CH ₃ .	H.	H.	H.	0
б.	H.	H.	CH ₃ O.	CH ₃ O.	0
в.	CH ₃ .	C ₆ H ₅ .	H.	H.	1.

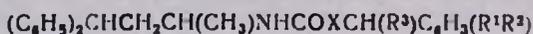
Для синтеза соединений, не содержащих гидроксиольные группы в дифенильном фрагменте, был использован 4,4-дифенил-2-аминобутан (VI), который конденсировался с хлорангидридами 3,4-диметоксифенилуксусной, дифенилуксусной и дифенилпропионовой кислот (VII). Выделенные ампы VIII восстановлены до конечных аминов IX.



VI



VII



VIII



IX

	R ¹	R ²	R ³	X
а.	H.	H.	C ₆ H ₅ .	CH ₃ .
б.	H.	H.	C ₆ H ₅ .	O.
в.	CH ₃ O.	CH ₃ O.	H.	O.

Гидрохлориды V (а, б, в) и IX (а, б, в) испытывались на симпатолитическое и аденолитическое действия. опыты проводились по методу [3]. Препараты испытывались в конечной концентрации 0,05 мкмоль/мл. Установлено, что они оказывают значительное, но кратковременное влияние на симпатические нервные волокна и не оказывают четкого влияния на адренорецепторы. Умеренным, но длительным симпатолитическим действием обладают препараты IXб и IXв.

Экспериментальная часть

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

4-Фенил-4-о-оксифенилбутанон-2 (I). К 15,9 г (0,12 моля) треххлористого алюминия в 100 мл нитробензола прибавлялось при охлаждении 5,76 г (0,06 моля) фенола и 8,76 г (0,06 моля) бензальацетона. Смесь нагревалась 8 час. при 50°, затем при охлаждении разлагалась 100 г льда. Добавлялся разбавленный раствор соляной кислоты (1:1) до растворения образовавшегося осадка. Водный слой экстрагировался эфиром, сушился над безводным сульфатом натрия. Остаток после отгонки растворителя перегонялся в вакууме. Выход 7 г (50%), т. кип. 200—202°/0,8 мм.

т. пл. 136—137°. Найдено %: С 80,2; Н 6,8. $C_{16}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 79,97; Н 6,57. ИК спектр, cm^{-1} : λ_{OH} 3200—3600.

ТСХ проводилась на пластинке марки «Silufol» с подвижной фазой бензол-ацетон (7:3). R_f 0,24 (и следы *n*-изомера).

Т. пл. тиосемикарбазона I 172—175° (из спирта), выход 65%. Найдено %: N 13,5. Вычислено %: N 13,33.

Т. пл. гидразонгидразида изоникотиновой кислоты I 165—167°, выход 70%. Найдено %: N 12,0. Вычислено %: N 11,7. Т. пл. оксима I 146—148°. Выход 62%. Найдено %: N 4,80. Вычислено %: N 4,71.

4-Фенил-4-о-оксифенил-2-аминобутан (III). При восстановлении 5,1 г (0,02 моля) оксима I эфирным раствором, 1,4 г (0,04 моля) АГЛ выделилось 2,2 г (45,5%) III. Т. кип. 125—128°/4 мм. Найдено %: С 81,00; Н 7,72; N 5,87. $C_{16}H_{19}NO$. Вычислено %: С 79,66; Н 7,88; N 5,80. ИК спектр, cm^{-1} : λ_{NH} 3300—3500.

4-Фенил-4-п-оксифенилбутанон-2 (II). К 15,9 г (0,12 моля) треххлористого алюминия в 100 мл нитробензола при 0° прибавлялось 9,7 г (0,6 моля) *n*-оксипензальацетона в 100 мл бензола. Реакция велась при 0—10°. После 8-час. перемешивания реакционная смесь обрабатывалась аналогично I. Получено 4,2 г (30%) II. Т. кип. 164—165°/4 мм, т. пл. 85—87° (из воды). Найдено %: С 80,27; Н 6,81. $C_{16}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 79,97; Н 6,57. $R_f=0,2$. (система кетона I). ИК спектр, cm^{-1} : λ_{OH} 3300—3500.

Амины V. Толуольный раствор 0,01 моля I и 0,01 моля IV нагревался 8 час. После отгонки растворителя остаток растворялся в абс. эфире и восстанавливался 0,02 моля АГЛ. ТСХ проводилась на пластинках марки «Silufol» с подвижной фазой бензол—ацетон (4:1).

3-Фенил-3-о-оксифенил-1-метил-*N*(фенилизопропил)пропиламин (Va). Выход 2,2 г (63,6%), т. кип. 180°/2 мм, т. пл. гидрохлорида 130—132°. Найдено %: С 83,25; Н 7,90; N 3,70. $C_{25}H_{29}NO$. Вычислено %: С 83,53; Н 8,13; N 3,89. R_f 0,07, R_f 0,7.

3-Фенил-3-о-оксифенил-1-метил-*N*(3,3-дифенилизобутил)пропиламин (Vб). Выход 1,8 г (40%), т. кип. 180°/4 мм, т. пл. гидрохлорида 218—220°. Найдено %: С 85,05; Н 7,90; N 3,70. $C_{25}H_{29}NO$. Вычислено %: С 83,53; Н 8,13; N 3,89. R_f 0,05; R_f 0,8.

3-Фенил-3-о-оксифенил-1-метил-*N*-[2-(3,4-диметоксифенил)этил]пропиламин (Vв). Выход 1,6 г (41,0%), т. кип. 190—192°/2 мм, т. пл. гидрохлорида 168—170°. Найдено %: С 74,4; Н 7,9; N 3,70. $C_{26}H_{31}NO_3$. Вычислено %: С 77,01; Н 7,69; N 3,45. R_f 0,06; R_f 0,8.

Амиды VIII. К раствору 0,015 моля VII в бензоле прибавлялось 0,015 моля VI и 0,016 моля пиридина. Смесь нагревалась 6 час., разлагалась водой, промывалась 3% раствором соляной кислоты, 5% раствором соды. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывался из смеси бензол-петролейный эфир (1:1). ТСХ проводилась в тонком слое окиси алюминия II степени активности с подвижной фазой бензол—ацетон (4:1). Амиды VIII выявили одно пятно с R_f в пределах 0,4—0,5.

3,3-Дифенилизобутиламин дифенилпропионовой кислоты (IXa). Выход 4,7 г (77,0%), т. пл. 170—171°. Найдено %: С 86,15; Н 7,28; N 2,94. $C_{30}H_{29}NO$. Вычислено %: С 85,90; Н 6,92; N 3,24.

3,3-Дифенилизобутиламин дифенилуксусной кислоты (IXб). Выход 4,2 г (67,0%), т. пл. 144—145°. Найдено %: С 85,69; Н 7,03; N 3,15. $C_{31}H_{31}NO$. Вычислено %: С 85,91; Н 7,15; N 3,21.

3,3-Дифенилизобутиламин 3,4-диметоксифенилуксусной кислоты (IXв). Выход 5,6 г (91,0%), т. пл. 80—82°. Найдено %: С 78,44; Н 7,07; N 3,22. $C_{28}H_{29}NO_3$. Вычислено %: С 78,68; Н 6,79; N 3,51.

Амины IX. Эфирный раствор 0,01 моля VIII восстанавливался 0,02 моля АГЛ. Конечные продукты были охарактеризованы в виде гидрохлоридов, перекристаллизованных из смеси абс. эфир—абс. спирт. Хроматографирование проводилось в тонком слое окиси алюминия с подвижной фазой бензол—ацетон (8:1).

Гидрохлорид 3,3-дифенил-1-метил-N-(2,2-дифенилэтил)пропиламина (IXa). Выход 1,9 г (42,5), т. пл. 102—105°. Найдено %: N 2,93; Cl 7,91. $C_{30}H_{31}N \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,17; Cl 8,04. R_f 0,76.

Гидрохлорид 3,3-дифенил-1-метил-N-(3,3-дифенилпропил) пропиламина (IXб). Выход 1,8 г (40,0%), т. пл. 167—170°. Найдено %: N 2,92; Cl 7,67. $C_{31}H_{33}N \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,07; Cl 7,79. R_f = 0,88.

Гидрохлорид 3,3-дифенил-1-метил-N-[2-(3,4-диметоксифенил)этил]-пропиламина (IXв). Выход 1,8 г (40,0%), т. пл. 167—169°. Найдено %: N 3,24; Cl 8,09. $C_{28}H_{31}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено %: N 8,12; Cl 3,11; R_f 0,86.

ՄԻ ՔԱՆԻ N-ԱՐԻԼԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱՄ 3-ՖԵՆԻԼ(ԿԱՄ
ՕՐՏՈ-ՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆՆԵՐ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Հ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԾԱՏԻՆՅԱՆ

Բենզալդեհիդի ֆենոլի հետ փոխազդելով ստացված է 4-ֆենիլ-4-օրթո-օքսիֆենիլբրոտան-2-ոն (I), վերջինս ֆենամինի, հոմովերատրիլամինի և 4,4-դիֆենիլ-2-ամինոբրոտանի (IV) հետ կոնդենսացնելով ստացված են համապատասխան ամինները (V):

4,4-Դիֆենիլ-2-ամինոբրոտանը (VI) 3,4-դիմեթօքսիֆենիլքացախաթթվի, դիֆենիլքացախաթթվի և դիֆենիլպրոպիոնաթթվի ջրրանհիդրոլիզների (VII) հետ կոնդենսացնելով սինթեզված են ամիններ (VIII), որոնք հիդրված են համապատասխան ամինների (IX):

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XI. SOME N-ARYLALKYLSUBSTITUTED 3-PHENYL(OR *o*-OXYPHENYL)-
3-PHENYLPROPYLAMINES

E. A. MARKARIAN, R. S. BALAYAN, II. M. AVAKIAN and A. S. TSATINIAN

By the interaction of benzaldehyde and phenol 4-phenyl-4-ortho-oxyphenylbutanone-2 has been synthesized which when condensed with

phenamine, homoveratrylamine and 4,4-diphenyl-2-aminobutane produces the corresponding amines.

By condensing 4,4-diphenyl-2-aminobutane with 3,4-dimethoxyphenylacetic, diphenylacetic and diphenylpropionic acid chlorides, the corresponding amides have been obtained, which were subsequently reduced to amines with lithium aluminum hydride. The biological activity of these compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *T. Linke, G. Mülhhausen, Ber., 36, 134 (1903).*
2. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).*
3. *О. М. Авакян, Бюл. ж. Армении, 21, 6, 8 (1968).*

УДК 542.921+547.33'34+457.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СIX. СИНТЕЗ ЭФИРОВ α -ДИАЛКИЛАМИНО- β -АЛКЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. Т. КОЧАРЯН, С. М. ОГАНДЖАНЫАН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1975

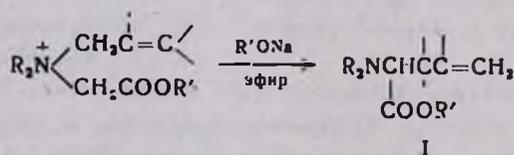
Стивенсовской перегруппировкой диалкилаллилкарбалкоксиметиламмониевых солей синтезирован ряд эфиров α -диалкиламино- β -алкенилкарбонновых кислот.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Стивенсом была сделана попытка вовлечь карбалкоксиметильную группу в перегруппировку [1]. Однако в применяемых им условиях перегруппировка не имела места.

В кратком сообщении докладывалось [2], что, применив в качестве щелочного агента суспензию соответствующего алкоголята натрия в эфире, нам удалось осуществить с высоким выходом перегруппировку с участием карбалкоксиметильной группы.

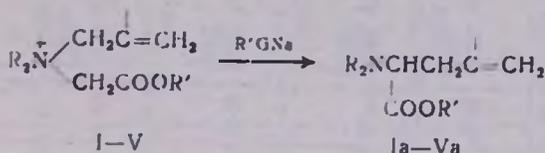
Настоящее сообщение посвящено перегруппировке аммониевых солей, содержащих карбалкоксиметильную группу наряду с группой аллильного типа, приводящей к образованию эфиров α -диалкиламино- β -алкенилкарбонновых кислот.



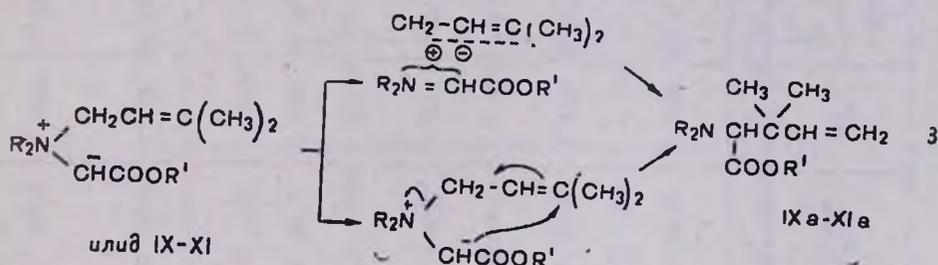
Реакция изучалась на примере солей I—XI, приведенных в таблице.

Согласно полученным данным, карбалкоксиметильная группа во всех указанных аммониевых солях участвует в перегруппировке в качестве принимающей.

Как и следовало ожидать, в результате перегруппировки солей, содержащих аллильную (I—IV) или метилаллильную (V) группы, образуются эфиры α -диалкиламино- β -винил-(Ia—IVa) и β -изопропенилпропионовой кислот (V), соответственно.

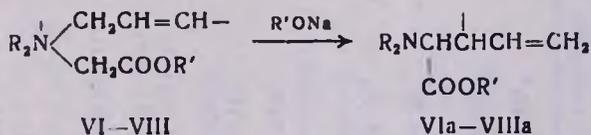


Индивидуальность продуктов Ia—Va подтверждена данными ГЖХ. Индивидуальными оказались также продукты перегруппировки солей, содержащих γ,γ -диметилаллильную группу (IX—XI). Согласно данным ИКС, реакция полностью сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы (имеются поглощения, характерные для концевой винильной группы, отсутствуют поглощения дизамещенной двойной связи), приводящей к образованию эфиров α -диалкиламино- β -метил- β -винилпропионовой кислоты согласно одной из нижеприведенных альтернативных схем.



Строение аминоэфиров IXa—XIa подтверждено и данными ПМР спектроскопии.

Перегруппировка солей, содержащих кротильную (VI, VII) или 3-фенилаллильную (VIII) группу, согласно данным ИК и ПМР спектроскопии, также сопровождается аллильной изомеризацией названных групп. Однако благодаря наличию в продукте перегруппировки двух асимметрических углеродных атомов образуются не индивидуальные соединения, а смеси эфиров диастереоизомерных неопределенных α -диалкиламинокарбоновых кислот.



Эфиры, полученные из солей VI и VIII, на хроматограмме выходят в виде двух трудноразделяемых пиков, а в случае соли VII не разделяются вообще. Следует отметить, что в результате перегруппировки соли VII получается также 5% изомерного продукта, который, по всей вероятности, является продуктом 1,2-перегруппировки. Исходя из полученных данных относительно солей, содержащих кротильную, γ -фенилаллильную или γ,γ -диметилаллильную группу, можно предположить, что и в случае солей I—V стивенсовская перегруппировка сопровождается аллильной

Соединение	Исходная соль (т. пл., °С)	Продукты реакции R'' R ₂ NCHCOOR' R'' =	Выход, %
1	2	3	4
I	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ Ia	80
II	$\begin{array}{c} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ (93-94) \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ IIa	75
III	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ (132-133) \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ IIIa	73
IV	$\begin{array}{c} \text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ IVa	77
V	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ Va	70
VI	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\text{CHCH}=\text{CH}_2$ CH ₃ VIa	88

Таблица

Т. кип., °C/ мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f	ИК, $см^{-1}$
		С	Н	N	С	Н	N		
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
61—62/10	1,4390	61,24	9,90	8,70	61,14	9,55	8,91	0,65	1630, 1730, 3085
78—79,6	1,4370	66,31	10,31	7,20	66,33	10,06	7,03	0,60	1640, 1735, 3090
85—86/5	1,4685	66,81	10,01	7,48	67,00	9,65	7,10	0,73	1635, 1734, 3072
95—96/3	1,4699	59,67	8,74	7,06	60,03	8,54	7,03	0,65	1635, 1730, 3089
72—73/10	1,4435	63,23	10,16	8,90	63,15	9,89	9,18	0,74	1635, 1730, 3090
71—72/14	1,4400	63,39	9,72	8,35	63,15	9,89	8,17	0,76	1640, 1735, 3097

1	2	3	4
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{VIIa}$	83
VIII	$(\text{CH}_3)_2\overset{-}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$ <p>(137-139)</p>	$\begin{matrix} \text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \quad \text{VIIIa}$	90
IX	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$ <p>(150-151)</p>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{IXa}$	80
X	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{Br}^- \end{matrix}$ <p>(71-72)</p>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{Xa}$	81
XI	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{XIa}$	74

* Т. пл. не определена из-за гигроскопичности.

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
66—67/5	1,4410	65,61	10,74	6,90	66,03	10,60	7,00	0,70	1630, 1725, 3085
123—124/5	1,5130	72,38	8,59	6,46	72,10	81,11	6,09	0,67	1646, 1738, 1609, 3070
66—67/8	1,4445	64,68	10,62	7,72	64,86	10,27	7,57	0,70	1647, 1730, 3090
75—76/4	1,4460	68,45	11,02	6,40	68,72	11,00	6,17	0,70	1646, 1747, 3094
89—90/3	1,4690	69,34	10,30	6,49	69,80	10,03	6,28	0,75	1645, 1740, 3097

изомеризацией, т. к. для этих систем стерические факторы более благоприятны.

Экспериментальная часть

К 0,1 г-моля метилата натрия в 60—80 мл абс. эфира добавляется 0,03—0,05 г-моля испытуемой соли (если соль гигроскопична, то эфирная суспензия метилата натрия добавляется к соли). Реакционная колба время от времени встряхивается и охлаждается водой. После окончания экзотермической реакции реакционная смесь 10—20 мин. нагревается при 30—35°, затем добавляется вода. Верхний эфирный слой отделяется, нижний дважды экстрагируется эфиром. Эфирная вытяжка высушивается над сульфатом магния и перегоняется. После отгонки эфира перегонкой выделяются соответствующие эфиры замещенных N,N-диалкилаланинов. Результаты приведены в таблице.

Хроматографирование аминов проведено на нейтральной окиси алюминия с использованием системы растворителей бензол: эфир, 3:1. ГЖХ проведена на «Цвет-4» (колонка—апиезон 10%, твин 10% на целите, скорость N₂ 60—80 мл/мин l=1 м, d=4 мм).

Для некоторых соединений сняты спектры ПМР, которые приводятся ниже.

Метилловый эфир N,N-диметил-β-метил-β-винилаланина (VIa): δ_{CH₃C} 0,70 и 0,82 (два дублета), δ_{(CH₃)_N} 2,04 (синглет), δ_{NCH₂CH₂C} ~2,5 (мультиплет), δ_{OH} 3,40 и 3,48 (два синглета, отношение интенсивностей 1:2), δ_{CH₂-CH} 4,5—6,1 (мультиплет).

Метилловый эфир N,N-диметил-β,β-диметил-β-винилаланина (IXa); δ_{CH₃C} 0,69 и 0,82 (два дублета, J=7Hz), δ_{(CH₃)_N} 2,03 (синглет), δ_{CH} 2,1—2,9 (мультиплет), δ_{CH₂O} 3,40 и 3,48 (два синглета, отношение интенсивностей 1:2), δ_{CH₂-CH} 4,5—6,1 (мультиплет).

Метилловый эфир N,N-диэтил-β-метил-β-винилаланина (VIIa): δ_{CH₂CH₃} и δ_{CH₃CH} 0,6—1,0 (мультиплет), δ_{CH₂CH₂} и δ_{NCH₂CH₂C} 1,7—3,1 (мультиплет), δ_{CH₂O} 3,46 и 3,53 (два синглета, отношение интенсивностей 1:1), δ_{CH₂} 4,6—5,1 (мультиплет), δ_{CH} 5,2—5,9 (мультиплет).

Метилловый эфир N,N-диметил-3-фенил-3-винилаланина (VIIIa): δ_{(CH₃)_N} 2,00 и 2,19 (два синглета, отношение интенсивностей 2:3), δ_{CH₂O} 3,06 и 3,40 (два синглета, отношение интенсивностей 3:2), δ_{NCH₂CH₂C} ~3,5 (мультиплет), δ_{CH₂-} 4,6—5,2 (мультиплет), δ_{CH=} 5,5—6,5 (мультиплет), δ_{CH₃} 7,17 (синглет).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CIX. α-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈ-β-ԱԿԵՆԻԿԱՐՐՈՆԱԹՐՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Տ. ՔՈԶՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ Ե Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբալկոբսիմեթիլ խմբի հետ մեկտեղ արիլային և հալոգենային պարունակող ամոնիումային աղերը (I—XI) նատրիումի համա-

պատասխան ակոհոլատների ներկայութեամբ եթերային միջավայրում ենթարկվում են սթիվենսյան վերախմբավորման և բարձր ելքերով առաջացնում α -դիալկիլ- β -ալկենիլկարբոնաթթուների էսթերներ: Համաձայն իկ և ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիական տվյալների, վերը նշված աղերի վերախմբավորումն ուղեկցվում է միգրացվող խմբի ալիլային իզոմերացմամբ:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

СІХ. SYNTHESIS OF ESTERS OF α -DIALKYLAMINO- β -ALKENILCARBONIC ACIDS

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

It has been shown that the Stevens rearrangement of ammonium salts, containing allyl, methallyl or γ,γ -dimethallyl groups together with carbalkoxymethyl group in ethereal solution of sodium alkoxide leads to the formation of esters of α -dialkylamino- β -alkenylcarbonic acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. S. Stevens, W. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Thomson, J. Chem. Soc., 1930, 2119.
2. А. Т. Бабајян, С. Т. Кочарјян, С. М. Оганджян, ДАН Арм. ССР, 58, 100 (1974).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ-3-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАНОМ И ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, С. М. МАРКАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1975

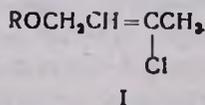
Показано, что эфиры строения I при нагревании с три-*n*-бутилбораном при 150° образуют бутен-1-хлорди-*n*-бутилборан и алкоксиди-*n*-бутилборан. Эти же продукты получают и при взаимодействии эфиров I с тетра-*n*-бутилдибораном, но уже при комнатной температуре и с несколько лучшими выходами. Обсуждается возможный химизм образования этих продуктов.

Табл. 1, библиографических ссылок 2.

Ранее нами было показано, что простые эфиры, содержащие группы с β,γ-двойной связью, при взаимодействии с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном подвергаются гидроборированию с образованием β-алкоксиорганоборанов, образующих в результате β-отщепления алкены-1 и алкоксиди-*n*-бутилбораны [1].

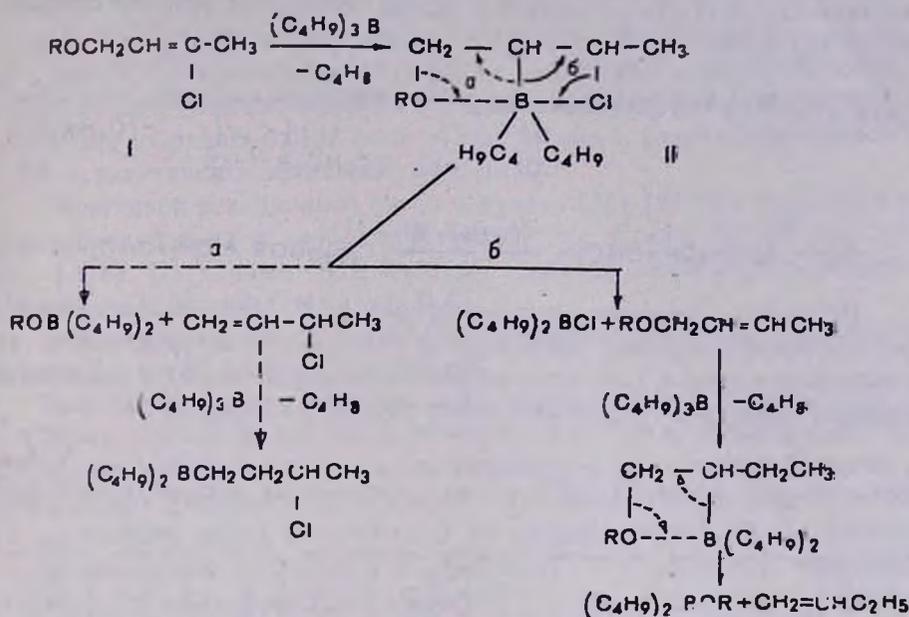
Отметим, что β-распад β-алкоксиорганоборанов впервые наблюдался Михайловым с сотр. [2], а затем и другими авторами [3]. Известно, что аналогичному расщеплению подвергаются и β-галогенорганобораны [3—5].

В продолжение исследований по гидроборированию-расщеплению эфиров в настоящей работе нами изучено взаимодействие эфиров строения I с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном.



а. R=CH₃; б. C₂H₅

Исходя из направляющих электронных эффектов групп, связанных с кратной связью, и на основании литературных данных о гидроборировании хлористого винила [5] и кротилового эфира [1,3], можно было ожидать, что при гидроборировании эфиров I атом бора встанет в β-положение к обеим функциональным группам. Такое протекание реакции должно было привести к промежуточному соединению II, содержащему две способные к β-отщеплению группы, и, следовательно, могущему расщепиться по одной из нижеследующих схем (а) и (б):



Как видно из приведенной схемы, хлорди-*n*-бутилборан может образоваться только при протекании реакции по пути (б), т. к. образующиеся по пути (а) γ -хлоралкилбораны весьма устойчивы и подвергаются γ -отщеплению лишь под действием щелочных агентов [4,6].

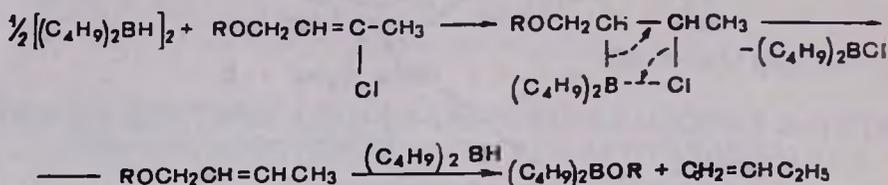
Нетрудно заметить, что если для β -распада лимитирующей стадией является комплексообразование, то реакция пойдет по пути (а) с отщеплением алкоксиборана, в противном случае, т. е. при лимитировании легкости отхода группы или атома, связанного в комплекс, реакция пойдет по пути (б) с отщеплением хлорборана.

Взаимодействие эквимольной смеси три-*n*-бутилборана и метил-3-хлорбутен-2-илового эфира (Ia) при 150° в течение 30 час. привело к образованию бутена-1, метоксиди-*n*-бутилборана и хлорди-*n*-бутилборана в соотношении 3:1:1.

Наличие в продуктах реакции хлорди-*n*-бутилборана и отсутствие 3-хлорбутена-1 или продукта его гидроборирования указывают на протекание реакции по пути (б) с отщеплением атома хлора. Образование же тройного мольного количества бутена-1 и отсутствие в продуктах реакции метилкритилового эфира свидетельствуют о том, что образовавшийся в результате β -распада метилкритиловый эфир в условиях реакции подвергается гидроборированию-отщеплению [1,3].

Образование метоксиди-*n*-бутилборана, хлорди-*n*-бутилборана и бутена-1 имеет место и при взаимодействии эфира Ia с тетра-*n*-бутилдибораном. Соотношение продуктов в этом случае составляет 1:1:1. Реакция протекает уже при комнатной температуре и с несколько лучшими выходами по сравнению с три-*n*-бутилбораном. Наличие в продуктах

взаимодействия бутена-1 говорит в пользу протекания реакции по схеме, аналогичной (б).



Результаты взаимодействия эфиров Ia, б с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдигбораном приведены в таблице, из которой видно, что увеличение мольной доли тетра-*n*-бутилдигборана приводит к увеличению выходов продуктов гидроборирования расщепления эфира Ib.

Таблица

Взаимодействие $ROCH_2CH=C(CH_3)Cl$ с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдигбораном

R	Гидроборирующий агент	Соотношение реагентов, t°, время реакции	Смесь $(C_4H_9)_2BCl$ и $(C_4H_9)_3BOR$, %	Бутен-1, %	Вернувшийся эфир, %	Вернувшийся $(C_4H_9)_3B$, %	Вернувшийся $[(C_4H_9)_2BH]_2$, %
CH ₃ C ₂ H ₅	(C ₄ H ₉) ₃ B	1 : 1, 150°, 30 ч.	23,3	31,0	76,4	68,0	—
		1 : 1, 150°, 30 ч.	22,3	32,0	81,8	74,2	—
CH ₃ C ₂ H ₅	[(C ₄ H ₉) ₂ BH] ₂	1 : 1, комн., 4 дня	26,3	14,4	74,0	—	55,8
		1 : 1, 150°, 10 ч.	38,6	18,1	64,8	—	52,2
		1 : 1, комн., 4 дня	28,3	15,8	80,0	—	58,0
		1 : 1, 150°, 10 ч.	34,0	17,0	77,4	—	50,4
		1 : 2, комн., 4 дня	42,0	20,0	76,4	—	73,3
		1 : 2, комн., 7 дней	48,4	25,0	60,0	—	69,2

Из таблицы видно также, что продукты гидроборирования эфиров Ia, б получаются с меньшими выходами по сравнению с 3-метилбутен-2-иловыми- и крогилловыми эфирами [1]. Такое различие выходов можно объяснить, по-видимому, индукционным эффектом атома хлора, обедняющего электронную плотность кратной связи и затрудняющего тем самым атаку атома бора. Стерические затруднения не могут играть здесь роли, т. к. объем атома хлора несколько меньше по сравнению с метильной группой.

Экспериментальная часть

Взаимодействие метил-3-хлорбутен-2-илового эфира с три-*n*-бутилбораном. К 7,8 г (0,0428 моля) три-*n*-бутилборана в течение 10 мин. при-

бавлено 5,1 г (0,0428 моля) свежеперегнанного метил-3-хлорбутен-2-илового эфира. Саморазогревание смеси не наблюдается. После 30-часового нагревания смеси при 150° под слабым током аргона в змеевиковом приемнике собралось 0,0132 моля (31%) бутена-1, идентифицированного ГЖХ (сравнением с известным образцом).

Перегонкой реакционной смеси получено 1,6 г (23,3%) смеси метокси-ди-*n*-бутилборана и хлорди-*n*-бутилборана с т. кип. 60—65°/11,5 мм, n_D^{20} 1,4188. По данным ИК спектра, имеется поглощение в области 912 cm^{-1} , характерное для связи В-С1.

Обратно выделено 3,9 г (76,4%) непрореагировавшего исходного эфира и 5,3 г (68%) три-*n*-бутилборана.

Количество хлорди-*n*-бутилборана определено алкоголизом смеси. К 0,7788 г (0,00486 моля) смеси метокси-ди-*n*-бутил- и хлорди-*n*-бутилборанов, находящейся в системе, присоединенной со склянкой Тищенко с титрованным раствором едкого кали, по каплям прибавлен раствор 0,2 мл (0,00495 моля) метанола в 9 мл метиленхлорида. После получасового нагревания на кипящей водяной бане и охлаждения титрацией реакционной смеси и обратной титрацией содержимого склянки Тищенко обнаружено 0,002235 моля (46,0%) кислоты. Перегонкой оставшегося в колбе после удаления метанола и метиленхлорида вещества получено 0,6 г (0,00384 моля; 80%) метокси-ди-*n*-бутилборана с т. кип. 63—66°/12 мм; n_D^{20} 1,4154 [7].

Аналогично этому проведено взаимодействие эфира 1б с три-*n*-бутилбораном (табл.).

*Взаимодействие метил-3-хлорбутен-2-илового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном.* К 7,3 г (0,0612 моля) метил-3-хлорбутен-2-илового эфира небольшими порциями прибавлено 7,7 г (0,0612 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное саморазогревание (120—125°). После 4-дневного стояния при комнатной температуре получено 0,0088 моля (14,4%) бутена-1. Перегонкой реакционной смеси получено 2,5 г (26,3%) смеси хлорди-*n*-бутилборана и метокси-ди-*n*-бутилборана. Количество хлорди-*n*-бутилборана—0,002857 моля (43%), определено аналогично вышеприведенному. Перегонкой продуктов алкоголиза получено 0,9 г (0,00576 моля, 87,4%) метокси-ди-*n*-бутилборана.

Обратно выделено 5,4 г (74%) исходного эфира и 4,3 г (55,8%) тетра-*n*-бутилдиборана (определенного по активному водороду).

Остальные опыты этой серии проводились аналогично (табл.).

ԱԼԿԻԼ-3-ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

2. Բ. ԲԱՂՎԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻՎՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալկիլ-3-քլորբուտեն-2-իլ եթերները 150°-ում տրի-ն-բուտիլբորանի հետ տաքացնելիս առաջացնում են բուտեն-1, քլորդի-ն-բու-

տիրրորան և ալկոբսիդի-ն-բուտիրրորան: Այս նույն միացութիւններն ստացվում են նաև նույն եթերների և տետրա-ն-բուտիրրորանի փոխազդեցութեան արդյունքում, բայց արդեն սենյակային ջերմաստիճանում և փոքր ինչ լավ ելքերով:

Քննարկված է այս միացութիւնների առաջացման հնարավոր քիմիզմը:

THE INTERACTION OF ALLKYL-3-CHLOROBUTENE-2-YL ETHERS WITH TRI-*n*-BUTYLBORANE AND TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the above mentioned ethers on heating with tri-*n*-butylborane at 150° produce butene-1, chlorodi-*n*-butylborane and alkoxydi-*n*-butylborane. The same compounds are also obtained in somewhat better yields by reacting the ethers with tetra-*n*-butyldiborane at room temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 855 (1973); Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 116, 120 (1975).
2. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1373.
3. H. C. Brown, O. J. Core, J. Am. Chem. Soc., 86, 1801 (1964); H. C. Brown, R. M. Gallivan, Jr., J. Am. Chem. Soc., 90, 2906 (1968).
4. J. G. Sharffkin, S. H. Pohl, J. Org. Chem., 29, 2050 (1964).
5. D. J. Pato, R. S. Snyder, J. Org. Chem., 31, 2773 (1966).
6. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 82, 1886 (1960); H. C. Brown, K. A. Kebtys, J. Am. Chem. Soc., 86, 1791 (1964).
7. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXX. ОБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ВИНИЛАЛЛЕНОВЫХ
 УГЛЕВОДОРОДОВ

Ш. О. БАДАНЯН, А. А. ПАШАЯН, С. В. АРАКЕЛЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

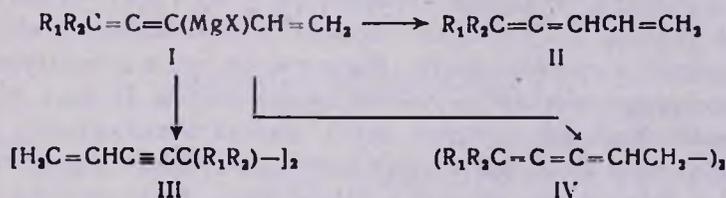
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1975

Винилалленовые углеводороды являются основными продуктами гидролиза реагентов Гриньяра, полученных из винилэтинилкарбинилгалогенидов. Исследованы бромирование, аминирование и гидратация винилалленов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

В предыдущих сообщениях [1,2] нами было показано, что реактив Гриньяра, полученный на основе винилэтинилкарбинилхлоридов, имеет алленовое строение и в зависимости от природы электрофила реагирует с образованием винилалленового или винилацетиленового производного, либо их смеси. Интересно было исследовать поведение упомянутого реактива Гриньяра (I) по отношению к другим электрофилам. Оказалось, что I с хлористоводородной, уксусной кислотами и водным раствором хлористого аммония образует замещенные винилаллены II с удовлетворительными выходами.



R_1 и $R_2 = H$, алкил, циклоалкил

Одновременно получают незначительные количества димеров III и IV.

С целью повышения выходов алленов II и предотвращения образования димеров исходные винилацетиленовые хлориды были заменены бромидом. Однако ощутимой разницы при этом не наблюдалось. Применение бромидов оказалось удобным тем, что позволило получать реактив Гриньяра I в диэтиловом эфире, а не в тетрагидрофуране или его смеси с эфиром, как это делалось в случае хлоридов [2].

Строение винилалленов II доказано их гидрированием до известных в литературе соединений, а также данными ИК спектров (имеются часто-

ты, характерные для аллена при 1950—1965 и монозамещенной винильной группировки при 919, 990, 1639, 3083 см^{-1}). Соединения III и IV были получены независимо [3] и идентифицированы ГЖХ.

Специально поставленным опытом на примере винилциклогексилдиенилвинилмагнийхлорида показано (рис.), что максимальные выходы алленов обеспечиваются при 40°. Дальнейшие исследования привели к выводу, что выход алленов повышается также с увеличением объема заместителей (табл.).

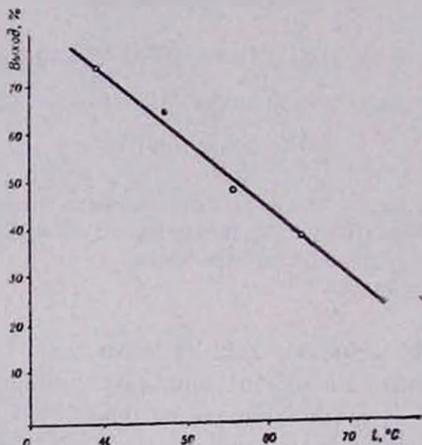
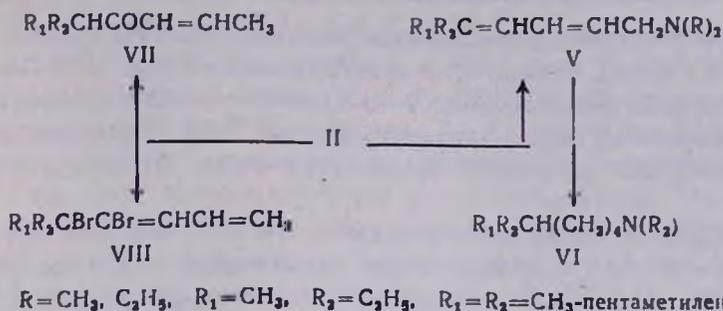


Рис. Зависимость выхода винилаллена от температуры реакции.

Винилалленовые углеводороды и их функционально замещенные производные представляют определенный интерес. Это обусловлено не только их распространением в природе [4,5], но и тем, что они являются удобной моделью для изучения способности неравноценных кратных связей к реакциям присоединения. Несмотря на это в литературе отсутствуют доступные способы получения винилалленов. Имея в нашем распоряжении довольно хороший метод синтеза винилалленов, мы сочли целесообразным исследовать их химическое поведение в различных реакциях. Так, выяснилось, что они в присутствии металлического натрия гладко реагируют со вторичными аминами с образованием диалкиламинодиенов V, которые при гидрировании превращаются в известные в литературе предельные амины VI [6]. В ИК спектрах V найдены частоты, характерные сопряженным кратным связям (1628, 1650 см^{-1}) и =СН группировке (975 см^{-1}).

Полученные данные показывают, что присоединение аминов протекает по сопряженным кратным связям по месту связей-1,4, приводя к образованию новой сопряженной системы.



Винилаллены II при нагревании с 10% серной кислотой в присутствии сернистой ртути гидратируются в кетоны VII, имеющие в ИК спектрах полосы поглощения карбонила (1670 см⁻¹) и сопряженной кратной (*транс*) связи (1628, 980 см⁻¹). Присоединение брома протекает по не сопряженной, но более замещенной кратной связи алленовой группировки, с образованием производного замещенного 1,3-бутадиена VIII, причем монозамещенная винильная группа не затрагивается. В их ИК спектрах присутствуют частоты, характерные для сопряженных кратных связей с монозамещенной винильной группировкой при 1600, 1610, 920—928, 978—990, 3100—3120 см⁻¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах ИК-14, ИК-14А, UR-10, UR-20 в кювете толщиной 0,03 мм. Хроматографический анализ проведен на приборе «Хром-4» с катарометром, в колонке длиной 200 см, наполненной хезасорбом с 15% апиэзона-Л и 6,5% твина-85. Скорость газа-носителя He 60—80 мл/мин. Температура разделения 80—170°. Физические свойства, выходы и результаты анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Винилалленовые углеводороды II

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	С, %		Н, %	
						найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	CH ₃	45,7	96—98/680	1,4850	0,7980	89,26	89,36	10,42	10,64
CH ₃	C ₂ H ₅	55,5	50—52/50	1,4840	0,8060	88,28	88,88	10,96	11,12
CH ₃	<i>н</i> -C ₄ H ₉	66,0	57—58/11	1,4830	0,8140	88,20	88,23	11,75	11,77
CH ₃	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	52,0	46—48/10	1,4855	0,7744	88,03	88,23	11,68	11,77
CH ₃	<i>т</i> -C ₄ H ₉	50,0	45—46/11	1,4820	0,7631	88,08	88,23	11,68	11,77
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	57,3	45—46/15	1,4760	0,7906	88,92	88,52	11,35	11,48
	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	74,0	46—48/1	1,5280	0,9060	89,13	89,55	10,38	10,45
	CH ₂ CH ₂ OC(CH ₃) ₂ CH ₃	78,0	60—62/2	1,5160	0,9090	80,45	80,48	9,65	9,76

Общее описание взаимодействия реактива Гриньяра с водой. К смеси 2,4 г (0,1 моля) магния, 0,1 г кристаллического йода и 10—15 мл тетрагидрофурана прикапывалось 2—3 г винилэтинилкарбинилгалогенида. Затем добавлялось 40 мл тетрагидрофурана, 40 мл диэтилового эфира и прикапывалась оставшая часть от 0,1 моля галогенида в течение 30 мин.

Реакционная смесь перемешивалась еще 3—4 часа при 20°, охлаждалась до—10—15°, гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагировалась эфиром, сушилась над сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегонялся в токе азота. Физико-химические константы полученных винилалленов II приведены в таблице.

n-Бутилциклогексан. 3 г (0,022 моля) циклогексилденилбутадиена-1,3 гидрировалось в 10 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 2,5 г (80%) *n*-бутилциклогексана, т. кип. 64—65°/13 мм, n_D^{20} 1,4400, d_4^{20} 0,8105 [7].

2,2-Диметил-4-бутилтетрагидропиран. Аналогично из 1,54 г (0,01 моля) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранолиденилбутадиена-1,3 получено 1,2 г (77,6%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилбутана, т. кип. 82—83°/10 мм, n_D^{20} 1,4380, d_4^{20} 0,8470, M_{RD} 52,37, выч. 51,34. Найдено %: С 77,90; Н 12,35. $C_{11}H_{21}O$. Вычислено %: С 78,10; Н 12,42.

1-Диэтиламино-5-метилгептадиен-2,4. При перемешивании 7,3 г (0,1 моля) сухого диэтиламина, 7,6 г (0,07 моля) винилаллена II ($R_1=CH_2$, $R_2=C_2H_5$) и 0,5 г натрия через 5—10 мин. произошло саморазогревание, сопровождающееся покраснением реакционной смеси. Температура достигла 55°. Реакционная смесь охлаждалась водой, перемешивание продолжалось до прекращения разогревания смеси. Раствор был декантирован и перегнан. Получено 5,8 г (45,5%) 1-диэтиламино-5-метилгептадиена-2,4, т. кип. 76—77°/1 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,8290, M_{RD} 61,56, выч. 60,62. Найдено %: С 79,05; Н 12,50; N 7,67. $C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: С 79,55; Н 12,70; N 7,75.

1-Диметиламино-5-метилгексадиен-2,4. Аналогично из 4,5 г (0,1 моля) сухого диметиламина в 30 мл абс. бензола, 6,58 г (0,07 моля) винилаллена II ($R_1=R_2=CH_3$) и 0,5 г натрия получено 4,57 (47%) 1-диметиламино-5-метилгексадиена-2,4, т. кип. 70—72°/15 мм n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 0,8174, M_{RD} 47,00, выч. 46,77. Найдено %: С 77,80; Н 12,40; N 9,86. $C_9H_{17}N$. Вычислено %: С 77,69; Н 12,23; N 10,08.

1-Диметиламино-4-циклогексилденилбутен-2. Аналогично из 4 г (0,03 моля) винилаллена II ($R_1=R_2=$ пентаметилен) 4,5 г (0,1 моля) сухого диметиламина в 30 мл абс. бензола и 0,5 г натрия получено 1,3 г (24%) 1-диметиламино-4-циклогексилденилбутена-2, т. кип. 85—87°/2 мм, n_D^{20} 1,4930, d_4^{20} 0,9005, M_{RD} 57,71, выч. 58,42. Найдено %: С 80,41; Н 11,86; N 8,14. $C_{12}H_{21}N$. Вычислено %: С 80,44; Н 11,73; N 7,82.

1-Диметиламино-4-циклогексилбутан. 1,3 г (0,0072 моля) 1-диметиламино-4-циклогексилденилбутена-2 гидрировалось в 8 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено

1,1 г (82,5%) 1-диметиламино-4-циклогексилбутана, т. кип. 118—120°/20 мм, n_D^{20} 1,4580, d_4^{20} 0,8290, т. кип. пикрата 92—93° [6].

Циклогексилпропенилкетон. Смесь 3 г (0,022 моля) циклогексилдицилбутадиена-1,3, 30 мл 90% метанола, 3,4 мл серной кислоты и 0,5—1 г сернокислой ртути нагревалась при непрерывном перемешивании при 35—40° 5 час. Опыт проводился в токе сухого азота. После удаления основной части метанола продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 1,3 г (40%) циклогексилпропенилкетона, т. кип. 85—87/3 мм, n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 0,9520, M_{RD} 46,70, выч. 45,72. Найдено %: С 78,71; Н 10,94. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,94; Н 10,53.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилпропенилкетон. Аналогично из 3 г (0,02 моля) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилиденилбутадиена-1,3 получено 1,25 г (37,5%) 2,3-диметил-4-тетрагидропиранилпропенилкетона, т. кип. 105—107°/2 мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 1,027, M_{RD} 52,68, выч. 51,98. Найдено %: С 72,26; Н 9,76. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 9,88.

2-Метил-2,3-дибромгексадиен-3,5. К смеси 4 г (0,045 моля) 2-метилгексатриена-2,3,5 и 15 мл сухого хлороформа при энергичном перемешивании в течение 30 мин. при—30° прикапывалось 7 г (0,045 моля) брома в 20 мл сухого хлороформа. Перемешивание продолжалось еще час. После отгонки хлороформа остаток разгонялся в вакууме. Получено 4 г (37%) 2-метил-2,3-дибромгексадиена-3,5, т. кип. 105—107°/3 мм, n_D^{20} 1,5650, d_4^{20} 1,5886, M_{RD} 52,05, выч. 49,12. Найдено %: С 30,12; Н 3,88; Br 62,78. $C_7H_{10}Br_2$. Вычислено %: С 30,30; Н 3,94; Br 62,56.

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXX. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԵԱԶԻՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱԷԼԻԱՆ Ե Մ. Գ. ՈՍԿԱՆԻԱՆ

Վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդներից ստացված Գրինյարի ռեակտիվ հիդրոլիզի հիմնական արգասիքները վինիլալենային ածխաջրածիններն են: Ամինները միանում են վերջիններին զուգորդված կրկնակի կապերի հաշվին, բրոմը՝ ալենային խմբավորման առավել տեղակալված կրկնակի կապին, իսկ հիդրատացիան բերում է պրոպենիլկետոնների:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXX. THE PREPARATION AND SOME REACTIONS OF VINYLALLENIC HYDROCARBONS

Sh. H. BADANIAN, A. A. PASHAYAN, S. V. ARAKELIAN and M. G. VOSKANIAN

Vinylallenic hydrocarbons are the main hydrolysis products of Grignard reagents obtained from vinyl ethynyl carbonyl halides. Amines combine

with the conjugated double bonds of vinylallenes, while bromine adds to the most substituted double bond of the allene group, and hydration leads to the formation of propenyl ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 623 (1974).
2. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 791 (1975).
3. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
4. В. Ф. Кучеров, М. В. Мавров, А. Р. Держинский, Природные полиацетиленовые соединения, Изд. «Наука», М., 1972.
5. F. Bohlmann, H. Bornoneski, Chr. Arndt., Fortshr. Chem. Forsch., 4, 138 (1962); F. Bohlmann, Fortshr. Chem. Forsch., 8, 69 (1966); J. D. Bu Luck, Prog. Org. Chem., 6, 86 (1964).
6. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 141 (1960).
7. R. Douris, Compt. rend., 157, 57 (1913); [С. А., 7, 3311/1913].

УДК 547.1+547.823.3+547.818.1+547.823.29+541.63

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРИЛОВ ТЕТРАГИДРОПИРАНО-
 ВОГО, ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОГО
 И ПИПЕРИДИНОВОГО РЯДОВ

А. Т. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН, В. Н. МАДАҚЯՆ и
 С. А. ВАРТАՆՅԱՆ

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

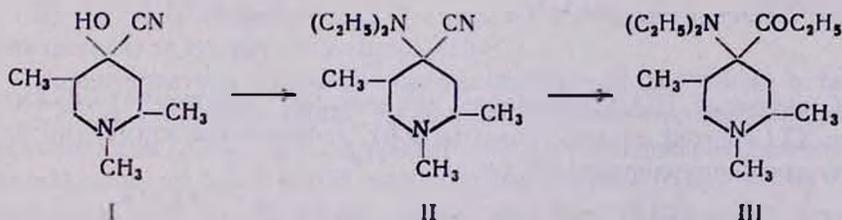
Поступило 10 III 1975

Исследованы взаимодействие 4-нитрилов азот-, кислород- и серусодержащих шести-
 членных гетероциклов с реактивами Гриньяра и стереоизомерия полученных соеди-
 нений.

Табл. 3, библиографические ссылки 4.

В течение последних лет нами систематически исследуются превра-
 щения стереоизомерных 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидинов и
 2,2-диметил-4-амино-4-цианотетрагидропиранов [1—3]. Следует отме-
 тить, что чистые *цис*-соединения нам выделить не удалось. Они содер-
 жали ~10% *транс*-формы.

В продолжение исследований в настоящей работе изучены реакции
 вышеуказанных 4-амино-4-цианидов, а также их кислород- и серусодер-
 жащего аналога с реактивами Гриньяра. Взаимодействием реактивов
 Гриньяра с геометрически изомерными 1,2,5-триметил-4-диэтиламино-4-
 цианопиперидинами (II), которые в свою очередь образуются реакцией
 диэтиламина со стереоизомерными оксинитрилами I, получены *цис*- и
транс-1,2,5-триметил-4-диэтиламино-4-пропионилпиперидины (III).



Синтезирован также ряд аминокетонов пиперидинового ряда IV—IX
 взаимодействием реактивов Гриньяра с аминоканидами.

лученные кристаллы промыты охлажденным до -5° петролейным эфиром. Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

1,2,5-Триметил-4-диалкиламино-4-пиперидины

R	Выход, %	Т. пл., °C	Т. пл., °C		C, %		H, %		N, %	
			цитрат	гидро- хлорид	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
$(C_2H_5)_2N$	53,8	139—140	86—88	158—159	69,80	69,90	11,40	11,28	18,55	18,81
C_6H_5NH	47,9	134—135	65—67	—	73,84	74,03	8,87	8,69	17,06	17,26
C_6H_5ON	39,0	176—177	—	93—95	65,60	65,78	9,78	9,76	17,79	17,71

Взаимодействие реактива Гриньяра с аминонитрилами пиперидинового и тетрагидропиранового рядов. К эфирному раствору алкилмагниийбромида, приготовленному из 0,14 г-ат магния и 0,14 моля алкилбромида в 50 мл абс. эфира, в течение 30 мин. прибавляют эфирную суспензию 0,034 моля нитрила. Реакционную массу нагревают 6 час. при кипении эфира и на следующий день выливают на смесь 70 г льда и 41 мл конц. HCl. Эфирный слой отделяют, а кислый водный кипятят 2 часа, нейтрализуют и насыщают поташом, экстрагируют несколько раз эфиром. Эфирные вытяжки объединяют, высушивают над прокаленным сернокислым магнием. После удаления эфира полученный аминокетон перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают, если остается твердый остаток.

Выходы и константы полученных аминокетонов приведены в табл. 2 и 3.

Синтез стереоизомерных 1,2,5-триметил-4-диэтиламино-4-пропионилпиперидинов (III). а) Аналогично из тех же количеств магния и этилбромида получают эфирный раствор этилмагниийбромида. Взаимодействием этилмагниийбромида с 7,6 г (0,034 моля) *цис*-1,2,5-триметил-4-диэтиламино-4-дианоиперидина (II) и обработкой, описанной выше, получают *цис*-кетон III.

б) Из *транс*-аминоцианида II и этилмагниийбромида, взятых в тех же количествах, получают *транс*-кетон III.

Характеристика синтезированных соединений приведена в табл. 2.

Синтез стереоизомерных 2,5-диметил-4-амино-4-пропионилтетрагидротиопиранов (XXI). а) К эфирному раствору этилмагниийбромида, приготовленному из 2,3 г (0,092 г-ат) магния и 14,3 г (0,092 моля) бромистого этила в 30 мл абс. эфира, прибавляют 3,9 г (0,023 моля) *транс*-стереоизомера 2,5-диметил-4-амино-4-цианотetraгидротиопирана. После нагревания при кипении эфира в течение 6 час. и обычной обработки получают 2,9 г (53,3%) *транс*-стереоизомера 2,5-диметил-4-амино-4-пропионилтетрагидротиопирана (XXI). Т. кип. $144-146^{\circ}/13$ мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 0,9973, M_{rD} 55,88, выч. 55,41. Найдено %: C 66,03; H 9,58; N 7,48;

Таблица 2

1,2,5-Триметил-4-диалкиламино-4-кетопиперидины

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм.и	Т. пл., °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Этилацетат : гексан, 2:3 R _f (α, β)		Т. пл., °С		С, %		Н, %		N, %	
							динитро- рофе- нилгид- разона	пикрага	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено		
(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₂ H ₅ цис.	62,9	95-98/4	—	1,4650	0,9014	0,76	—	121	181	71,51	70,81	11,20	11,88	11,77	11,01
(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₂ H ₅ транс.	59,9	—	57	—	—	0,64	—	129	198	71,40	70,81	11,60	11,88	11,24	11,01
C ₆ H ₅ NH	C ₂ H ₅	60,6	—	50	—	—	0,67	0,84	123	149	74,07	74,41	8,81	9,55	10,89	10,21
C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅	68,4	—	68	—	—	0,51	0,87	185	190	78,01	78,22	7,93	8,12	7,95	8,62
O(CH ₂) ₄ N	C ₂ H ₅	59,6	—	57	—	—	0,84	0,56	139	197	66,93	67,12	10,67	10,51	10,24	10,43
O(CH ₂) ₄ N	C ₆ H ₅	56,1	—	74	—	—	0,57	0,46	152	174	73,37	72,12	8,75	8,91	7,93	8,85
O(CH ₂) ₄ N	C ₆ H ₅ CH ₃	53,6	153-155,3	—	1,5500	—	0,41	0,64	102	194	72,09	72,69	9,57	9,15	8,69	8,47
C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅ CH ₃	59,9	164/2	—	1,5480	1,0590	0,53	0,67	149	217	78,50	78,53	8,39	8,38	7,92	8,32

Таблица 3

2,2-Диметил-4-окси(амино)-4-кетотетрагидропираны

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Этилацетат : гексан, 1 : 5 R _f (α, β)		Т. пл., °C		С, %		Н, %		N, %	
									динитро- фенил- гидра- зона	пикрата	найдего	вычис- лено	найдего	вычис- лено	найдего	вычис- лено
HO	C ₂ H ₅	62,4	91—92/8	—	1,4580	0,9924	0,39	0,63	101—102	—	64,62	64,48	9,60	9,73	—	—
HO	C ₆ H ₅	61,9	160—162/6	112	—	—	0,49	0,74	128—129	—	71,34	71,76	7,80	7,74	—	—
HO	C ₆ H ₅ CH ₃	73,7	178—182/6	—	1,5340	1,1054	0,40	0,67	143—144	—	72,48	72,55	8,69	8,12	—	—
O(CH ₃) ₄ N	C ₆ H ₅	69,0	—	66	—	—	0,50	0,68	125—126	95—96	72,05	71,26	8,30	8,31	4,75	4,62
O(CH ₃) ₄ N	C ₆ H ₅	57,1	152—158/8	—	1,4890	1,0547	0,60	0,77	134—135	166—167	66,21	65,84	9,77	9,86	5,93	5,48
C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅	64,2	—	54—55	—	—	0,55	0,81	145	82—83	77,43	77,63	7,94	7,49	4,73	4,52
C ₆ H ₅ CH ₂ NH	C ₆ H ₅	41,0	—	66	—	—	0,41	0,75	132—135	90—91	77,29	77,98	7,09	7,78	4,18	4,36

S 16,91. $C_{10}H_{17}NOS$. Вычислено %: C 65,54; H 9,35; N 7,09; S 17,45. R_1 , 0,45; R_2 , 0,79 (Al_2O_3 , II степени активности, этилацетат—гексан, 2:3), т. пл. динитрофенилгидразона 150—151° (этанол), т. пл. пикрата 135° (спирт).

б) В тех же условиях взаимодействием 5,8 г (0,034 моля) *цис*-стереоизомера 2,5-диметил-4-амино-4-цианотетрагидротииопирана с этилмагнийбромидом, приготовленным из 3,4 г (0,14 *г-ат*) магния и 15,3 г (0,14 моля) этилбромид в 70 мл эфира, после обычной обработки получают 2,7 г (43,3%) *цис*-стереоизомера 2,5-диметил-4-амино-4-пропионилтетрагидротииопирана (XXI). Т. кип. 122—124°/11 мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 0,9668, M_RD 56,22, выч. 55,41. Найдено %: C 66,49; H 9,74; N 7,21, S 17,01. Вычислено %: C 65,54; H 9,35; N 7,09; S 17,45. R_1 , 0,53, R_2 , 0,81 (Al_2O_3 , II степени активности, этилацетат—гексан, 2:3), т. пл. динитрофенилгидразона 165—166° (этанол), т. пл. пикрата 141° (этанол).

1, 2, 5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-4-ԱՄԻՆՈ-4-ՑԻԱՆՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ,
2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-4-ՑԻԱՆՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ
և ՍԵՏՐԱՀԻԴՐՈԹԻՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հ. Հ. ԹՈՍՍՈՆԻԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հաստատված է, որ 2,2-դիմեթիլ-4-ցիանտետրահիդրոպիրան-4-ոլը և 2,2-դիմեթիլ-4-ամինո-4-ցիանտետրահիդրոպիրանները փոխազդելով էթիլ-, ֆենիլ- և տոլիլմագնեզիումի բրոմիդների հետ գոյացնում են համապատասխանաբար 4-պրոպիոնիլ-, բենզիլ- և ալիլմեթիլբենզիլ ածանցյալները: Ցիանա- և տրանս-1,2,5-տրիմեթիլ-4-դիէթիլամինո-4-ցիանպիրիդինները էթիլմագնեզիումի բրոմիդի հետ գոյացնում են համապատասխան երկրաչափական իզոմեր պրոպիոնիլ ածանցյալները:

Անալոգ ձևով ստացված են մի շարք 4-կետո-4-ամինոպիրիդիններ և ցիանո- և տրանս-2,5-դիմեթիլ-4-պրոպիոնիլտետրահիդրոպիրաններ: Մասս- և իվ սպեկտրոսկոպիայի միջոցով հաստատված է ստացված միացությունների կառուցվածքը: Նյութերի մաքրությունը ստուգված է նրաչերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակով:

TRANSFORMATIONS OF 1,2,5-TRIMETHYL-4-AMINO-4-CYANO-
PIPERIDINES, 2,2-DIMETHYL-4-DIALKYLAMINO-4-CYANO-
TETRAHYDROPYRANS AND TETRAHYDROTHIOPYRANS

H. H. TOSSOUNIAN, M. R. BAGHDASSARIAN, V. N. MADAKIAN
and S. H. VARTANIAN

By the interaction of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-cyanopiperidines, 2,2-dimethyl-4-dialkylamino-4-cyanotetrahydropyrans and tetrahydrothiopyrans with Grignard reagents, the corresponding ketones of the piperidine, tetrahydropyran and thiopyran series were obtained. A number of stereoisomeric ketones were separated by chromatography.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 25, 163 (1972).
2. А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 28, 216 (1975).
3. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, М. Р. Багдасарян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 27, 418 (1974).
4. В. Н. Мадакян, А. О. Тосунян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 29, 66 (1976).

УДК 542.91+541.63+547.818.1+543.51

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 2,5-ДИМЕТИЛ-4-АМИНОТЕТРАГИДРОТИОПИРАН-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. Н. МАДАКЯН, А. О. ТОСУНЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 3 XII 1974

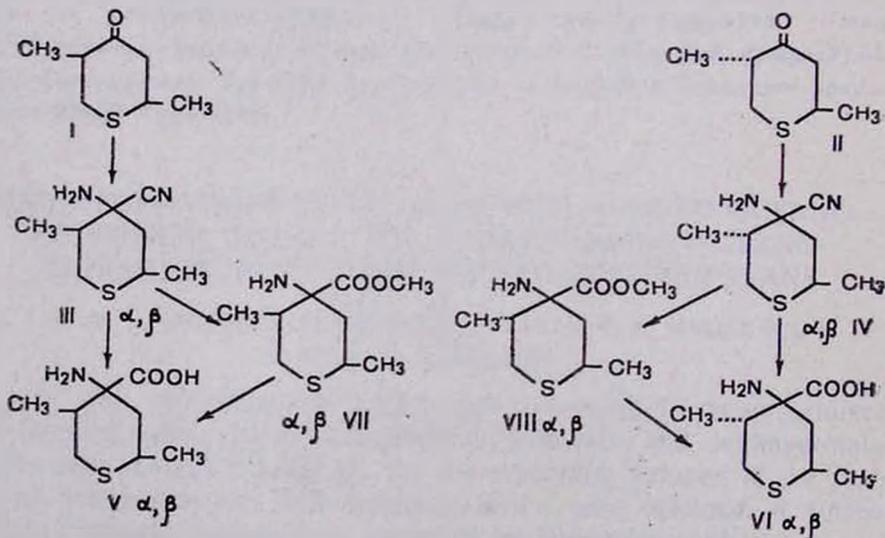
Получены *цис*- и *транс*-2,5-диметил-4-амино-4-цианотетрагидротииопираны, 2,5-диметил-4-аминотетрагидротииопиран-4-карбоновые кислоты и их метиловые эфиры.

Рис. 1, библ. ссылок 7.

Ранее нами были описаны синтез и конформационное исследование α -аминокислот пиперидинового и тетрагидропиранового рядов [1—4].

В настоящей работе осуществлен синтез стереоизомерных серусодержащих аналогов названных α -аминокислот для изучения их физиологической активности.

Стереоизомерные α -аминокислоты тетрагидротииопиранового ряда получены гидролизом *цис*- и *транс*-аминонитрилов III, IV, синтезированных по методу Зелинского-Стадникова взаимодействием исходных кетонов I, II с цианистым калием и хлористым аммонием. Алкоголизом III и IV получены метиловые эфиры *цис*- и *транс*- α -аминокислот тетрагидротииопиранового ряда VII, VIII, гидролизом которых осуществлен переход к кислотам V, VI с разными значениями pH.



В ИК спектрах III, IV имеются полосы поглощения, характерные для $C\equiv N$ (2245 см^{-1}) и NH_2 групп (3340 см^{-1}); в спектрах V, VI — полосы, соответствующие ионизированной карбоксильной ($1600-1500\text{ см}^{-1}$) и NH_3^+ группам (3060 см^{-1}). Сложные эфиры VII, VIII имеют характеристические полосы поглощения $C=O$ и $C-O-C$ групп (1730 и 1125 см^{-1}).

С помощью ТСХ показано наличие в III, IV и V, VI двух форм (α, β) в каждом стереоизомере, отличающихся пространственной ориентацией при C_4 тетрагидропиранового цикла. По аналогии с ранее выполненными нами работами [2,3] и литературными данными [5], соединения, имеющие большие значения R_f можно отнести к α -изомерам с NH_2 группой в аксиальном положении.

Строение синтезированных соединений доказано методом масс-спектрометрии. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв при температуре напуска $40-50^\circ\text{C}$.

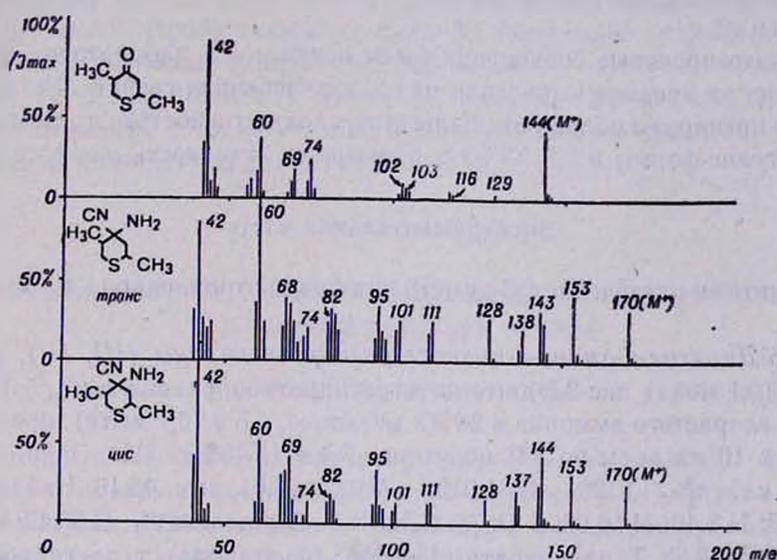
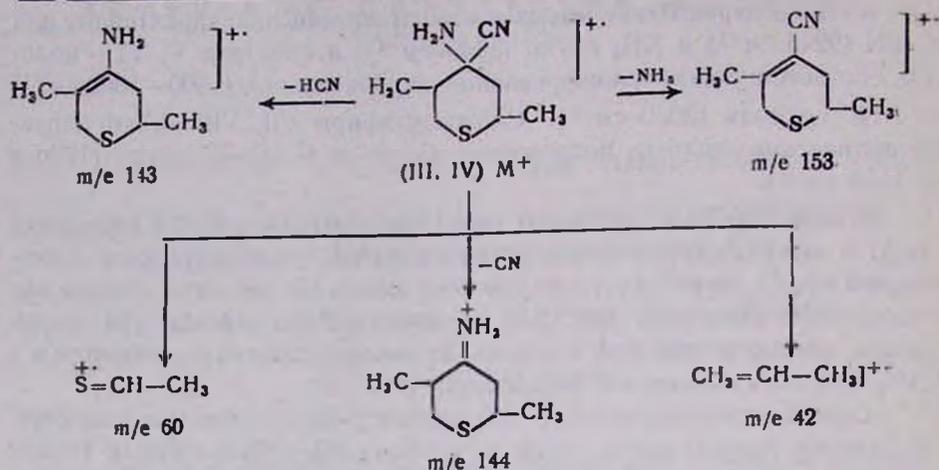


Рис. Масс-спектры производных тетрагидропирана.

Пики молекулярных ионов в спектрах I, II и III, IV отличаются высокой интенсивностью. Распад молекулярного иона I при электронном ударе идет аналогично распаду тетрагидропиранона-4 [6].

Масс-спектры III, IV сравнительно сложны, однако основные направления фрагментации те же, что и для тетрагидропиранона-4. Новые пути распада III, IV связаны с выбросом CN , HCN и NH_3 , поэтому пики в области высоких массовых чисел легко интерпретировать. Образование основных фрагментов, подтверждающих строение α -аминоцианидов, показано на схеме



Следует отметить, что масс-спектры (рис.) *цис*-III и *транс*-IV отличаются по величине относительной интенсивности пиков ионов с m/e 143, 144, 60 и 42.

Синтезированные соединения были испытаны в лаборатории анестезиологии на предмет выявления их обезболивающих свойств. Установлено, что препараты обладают анальгетической активностью, причем активность *транс*-формы в 2,5—3 раза превышает активность *цис*-формы.

Экспериментальная часть

Синтез и разделение 2,5-диметилтетрагидропиранона-4 проведены по [7].

2,5-Диметил-4-амино-4-цианотетрагидропираны (III, IV), а). Из 14,4 г (0,1 моля) *цис*-2,5-диметилтетрагидропиранона-4 (I), 5,3 г (0,1 моля) хлористого аммония в 20 мл метанола, 6,5 г (0,1 моля) цианистого калия в 10 мл воды по [2] получено 6,4 г (37,6%) III, т. кип. 139—141°/7 мм, n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 1,0732, MR_D 47,61, выч. 48,18. Найдено %: С 56,22; Н 8,40; N 16,63; S 18,73. $C_8H_{14}N_2S$. Вычислено %: С 56,42; Н 8,28; N 16,45; S 18,83. Т. пл. пикрата 143—144° (из этанола), т. пл. гидрохлорида 114—115°. R_f 0,55, R_f 0,82 (Al_2O_3 , петролейн. эфир—эфир, 1:2).

б) Из 14,4 г (0,1 моля) II получено 5,8 г (34,1%) *транс*-IV, т. кип. 150—152°/7 мм, n_D^{20} 1,5215, d_4^{20} 1,0765, MR_D 48,20. Найдено %: С 56,31; Н 8,12; N 16,68; S 18,58. Т. пл. пикрата 157—158° (из этанола), т. пл. гидрохлорида 126—127°. R_f 0,42, R_f 0,76.

Гидролиз 2,5-диметил-4-амино-4-цианотетрагидропиранов (III, IV). а) В результате гидролиза 4,25 г (0,025 моля) *цис*-III в 15 мл конц. соляной кислоты и соответствующей обработки [2] получено 2,6 г (55,%) *цис*-V, т. пл. 261—263° (из этанола). Найдено %: С 50,63; Н 8,17; N 7,36; S 17,05. $C_8H_{15}NO_2S$. Вычислено %: С 50,76; Н 7,98; N 7,40; S 16,94. рН 6,3 (0,1 М). R_f 0,57, R_f 0,74 (силикагель—гипс, бутанол—3% аммиак, 35:15).

б) Из 4,25 г (0,025 моля) *транс*-IV получено 2,4 г (51,1%) *транс*-VI, т. пл. 277—279° (из этанола). Найдено %: С 50,97; Н 7,80; N 7,51; S 16,87. рН 5,75 (0,1 М). R_{11} 0,50, R_{12} 0,69.

Метилловые эфиры 2,5-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновых кислот (VII, VIII). а) Алкоголизом 4,25 г (0,025 моля) *цис*-III в 20 мл сухого метанола, насыщенного хлористым водородом, получено 3,3 г (64,7%) *цис*-VII, т. кип. 99—102°/8 мм, n_D^{20} 1,4844, d_4^{20} 1,0547, M_{RD} 55,19, выч. 54,64. Найдено %: С 52,87; Н 8,51; N 6,93; S 15,64. $C_9H_{17}NO_2S$. Вычислено %: С 53,16; Н 8,42; N 6,89; S 15,77. Т. пл. пикрата 123—124°. т. пл. гидрохлорида 101—102°, R_{11} 0,63, R_{12} 0,87 (Al_2O_3 , петролейн. эфир—эфир, 1:2).

б) Из 4,25 г (0,025 моля) *транс*-IV получено 3,6 г (70,6%) *транс*-VIII, т. кип. 114—117°/8 мм, n_D^{20} 1,4872, d_4^{20} 1,0583, M_{RD} 55,27. Найдено %: С 52,96; Н 8,30; N 7,02; S 15,85. Т. пл. пикрата 132—133° (из этанола), т. пл. гидрохлорида 114—115°, R_{11} 0,58, R_{12} 0,83.

Омыление метиловых эфиров α -аминокислот (VII, VIII). а) Из 3 г (0,015 моля) *цис*-VII в 20 мл 18% соляной кислоты по [2] получено 1,7 г (60,7%) *цис*-V. Проба смешения с *цис*-V, полученной гидролизом *цис*-III, не дала депрессии температуры плавления.

б) Из 3 г (0,015 моля) *транс*-VIII получено 2 г (71,4%) *транс*-VI. Проба смешения с *транс*-VI, полученной гидролизом *транс*-IV, не дала депрессии температуры плавления.

ՍՏԵՐԵՈԻՉՈՄԵՐ 2,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ԱՄԻՆՈՏԵՏՐԱԿԻԴՐՈՔԻՈՊԻՐԱՆ- -4-ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ, Զ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ, Խ. Գ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցիս- և տրանս-2,5-դիմեթիլտետրահիդրոքսիպիրանոնների, կալիումի ցիանիդի և ամոնիումի քլորիդի անմիջական փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան ամինոցիանիդներ: Վերջիններին ալկոհոլիզով ստացված են ստերոնոլիզմեր α -ամինաթթուների էսթերներ, իսկ սրանց հիդրոլիզով համապատասխան ցիս- և տրանս-ամինաթթուներ: Սույն ամինաթթուները ստացված են նաև վերոհիշյալ ամինոցիանիդների հիդրոլիզով: Նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ հաստատված է, որ ցիս- և տրանս-ամինոցիանիդները, α -ամինաթթուները, ինչպես նաև նրանց էսթերները, հանդես են գալիս երկու α, β կոնֆորմ ձևերով: Սինթեզված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է մասս-սպեկտրոմետրիական և ԻԿ սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով:

SYNTHESIS OF STEREOISOMERIC 2,5-DIMETHYL-4-AMINO-TETRAHYDROTHIOPYRAN-4-CARBOXYLIC ACIDS

V. N. MADAKIAN, H. H. TOSSOUNIAN, R. G. MIRZOYAN and S. H. VARTANIAN

It has been shown, that the reaction of *cis*- and *trans*-2,5-dimethyl-tetrahydrothiopyranones with potassium cyanide and ammonium chloride leads to the corresponding *cis*- and *trans*-2,5-dimethyl-4-amino-4-cyano-tetrahydrothiopyrans. Alcoholysis of the latter produces stereoisomeric α -amino acid esters, which on hydrolysis give the corresponding *cis*- and *trans*-amino acids. These amino acids are also obtained directly by hydrolysis of the above-mentioned amino-cyanides. The structure of the synthesized compounds have been confirmed by mass and IR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 25, 163 (1972).
2. А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, М. Р. Багдасарян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 42 (1975).
3. А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 216 (1975).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, М. Р. Багдасарян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 27, 418 (1974).
5. Е. М. Уринович, Ю. С. Матюхин, Е. Т. Головин, Б. В. Унковский, ЖОрХ, 9, 1525 (1973).
6. A. A. Kutz S. J. Weininger, J. Org. Chem., 33, 4070 (1968).
7. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ, 19, 2148 (1949).

Результаты катализируемой основанием циклизации солей I—VIII в соли Ia—VIIIa

Исходные соли (т. пл., °С)	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, мμ)	Продукт циклизации (т. пл., °С)	Выход, %	Найдено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, мμ)
	N	Br ⁻	N	Br ⁻				N	Br ⁻	
I (161)	5,01	32,40	5,51	31,49	1600, 2125, 2235, 3200 (225)	Бромистый 2,2-тетраметилпинондолинный Ia (240)	83	5,52	31,37	(265)
II (161—162)	5,30	29,00	5,18	29,63	1600, 1325, 2125, 2210 2240 (225)	Бромистый спиро[пинондолин-2,4-морфоллинный] IIa (214—215)	89	5,52	30,36	(260)
III (131)	5,02	26,60	4,60	26,31	1580, 1600, 2130, 2240, 3010, 3080, 3170 (225)	Бромистый 2-метил-2-бензилпинондолинный IIIa (222—223)	71	5,06	26,19	(265)
IV (101—103)	4,00	26,60	4,60	26,31	1230 (235)	Бромистый 2,2-тетраметил-5,6-бензопинондолинный IVa (285—287)	95	4,92	26,21	(275)
V (153—154)	4,20	25,36	4,37	25,00	1556, 2137, 2223 (240)	Бромистый спиро[5,6-бензопинондолин-2,4-морфоллинный] Va (258—260)	94	4,36	24,95	(280)
VI (104—105)	3,92	22,53	3,87	22,10	716, 782, 1618, 2126, 2227, 3124, 3147, 3330 (245—250)	Бромистый 2,2-дибутил-5,6-бензопинондолинный VIa (98—100)	96	4,01	22,31	1510, 1619 (230, 275, 320)
VII (гипр.)	3,94	22,59	3,95	22,60	1500, 1600, 2120, 2240 (240)	Бромистый 2-метил-2-бензил-5,6-бензопинондолинный VIIa (210—211)	35	3,29	21,51	706, 767, 1508, 1618
VIII (80)	4,80	27,03	4,60	26,31	1445, 1470, 1630, 2130, 2250, 3220 (245)	Бромистый 2-метил-2-аллил-5,6-бензопинондолинный VIIIa (203)	80	4,59	26,00	1811 (275)

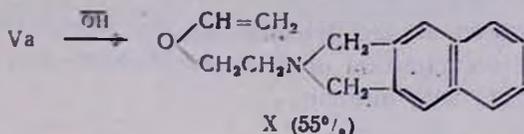
А м и н ы	Выход, %	Т. кип., °С/мм
N-метил-N-бензил-N-(3-винилпропаргил)амин	65	89—91/1
N-метил-, N-бензил-N-(3-фенилпропаргил)амин	63	143/1,5
N,N-Дибутил-N-(3-фенилпропаргил)амин	70	127—128/1
Виниловый эфир- 2-(2'-оксиэтил)изоиндолина IX	50	139—140/2
Виниловый эфир- 2-(2'-оксиэтил)-5,6-бензизоиндолина X	55	т. пл. 65—66°

* Не образует пикрата.

Таблица 2

Амины, описываемые впервые

d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, cm^{-1} (УФ спектр, $m\mu$)	Т. пл., °C
		C	H	N	C	H	N		
0,9376	1,5410	82,52	8,01	7,84	84,06	8,08	7,56	1605, 2230, 3080	78
1,0275	1,5815	87,70	8,14	5,43	88,43	7,23	5,95	1600, 1802, 1880, 1940, 3035, 3065, 3085	118—119
0,9059	1,5169	83,83	10,00	5,44	83,95	10,29	5,76	1590, 1802, 1880, 1945, 2240, 3030, 3060, 3080	86—88
—	—			7,75			7,41	770, 780, 950, 1615 (260)	*
—	—			5,86			5,86	750, 770, 1615 (245, 265)	119—120



Амины, синтезированные по реакции Манниха, исходные соли и продукты их циклизации, приведенные в табл. 1 и 2, описываются впервые.

Экспериментальная часть

Общее описание циклизации. К раствору испытуемой соли прибавляется 0,2 г-экв водного раствора едкого кали. В случае солей I, IV, II и V прибавляется 0,04—0,05 г-экв щелочи. Реакция протекает с самоподогреванием. Через 2 часа реакционная смесь экстрагируется эфиром для выделения продуктов побочных реакции. Водный раствор подкисляется бромистоводородной кислотой и под вакуумом досуха отгоняется вода. Из остатка абс. спиртом экстрагируется продукт циклизации. Результаты приведены в табл. 1.

Водно-щелочное расщепление солей IIa и Va. К водному раствору испытуемой соли прибавляется тройное мольное количество 25% раствора едкого кали. Реакционная смесь кипятится 2—3 часа, реакционный остаток и перегон экстрагируются эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промываются соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора выделяются виниловые эфиры 2-(2'-оксиэтил)изоиндолина (IX) и 2-(2'-оксиэтил)-5,6-бензизоиндолина (X), приведенные в табл. 2.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
 ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՍՏՈՒՄ
 ՏԽՄԻ. ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԻՅԱԾՈՒՄ**

Ե. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Գ. Լ. ԳԱԲՐԻԵԼԻԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիալկիլպրոպարգիլ[3-վինիլ(ֆենիլ)պրոպարգիլ] ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող ներմոլեկուլային ցիկլացումը: Հաստատված է, որ պիրոլիդինիումային և մորֆոլինիումային աղերը, ի տարբերություն մեթիլլոբենզիլ- և մեթիլալիլամոնիումային աղերի, ցիկլանում են բացառիկ հեշտությամբ:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXVI. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION

E. H. CHUKHAJIAN, G. L. GABRIELIAN and A. T. BABAYAN

Base cataliset intramolecular cyclization of dialkylpropargyl(3-vinyl)-(phenyl)propargyl ammonium salts has been studied. It has been estab-

lished that cyclization of the pyrrolidinia and morfolinia salts is exceptionally easy while cyclization of the methylbenzyl- and methylallyl-ammonium salts occurs with difficulty.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
2. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ДИАЛЛИЛМЕЛАМИНОМ В МАССЕ И РАСТВОРЕ

А. Т. ТОРОСЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 27 XII 1972

Показано, что совместная радикальная полимеризация винилацетата с диаллилмеламином в массе и растворе протекает преимущественно по циклическому механизму с образованием низкомолекулярного растворимого и плавкого полимера с небольшой ненасыщенностью. Как и в случае диаллилцианамидов [1], увеличение содержания диаллилмеламин в мономерной смеси приводит к уменьшению скорости полимеризации и молекулярного веса полимера.

Табл. 2, библиограф. ссылки 9.

Ранее было показано, что совместная радикальная полимеризация винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ) в массе и растворе приводит к образованию низкомолекулярного сополимера, содержащего в полимерной цепи цианолиперидиновые звенья [1]. Полимеризацией этой же пары мономеров в эмульсионной системе удалось получить сополимер достаточно высокого молекулярного веса с лучшими физико-механическими свойствами, чем поливинилацетат [2,3].

В настоящей работе в качестве сомономера взят диаллилмеламин (ДАМ), радикальная гомополимеризация которого приводит к образованию растворимого циклического полимера низкой ненасыщенности [4].

В литературе описано получение эластичных пленок из сополимеров ДАМ с акрилонитрилом, метакрилонитрилом и α -хлоракрилонитрилом путем эмульсионной полимеризации [5]. Сополимеризацией ДАМ с акриламидом можно получить термореактивный полимер [6]. ДАМ рекомендуется также в качестве сомономера для получения графт-полимеров с полиамидами и полиэфирами [7]. Запатентованы способы получения термостойких и водостойких полимеров путем сополимеризации ДАМ с некоторыми первичными полимерами (полиоксиэтилен, полихлорвинил и т. д.) [8].

Экспериментальная часть

Диаллилмеламин получали реакцией дидициандиамида с диаллилцианамидом в среде целлозольва в присутствии КОН и очищали перекристаллизацией (т. пл. 141—142°) [9], винилацетат очищали двойной перегонкой ($n_D^{20} = 1,3956$). Сополимеризацию ВА с ДАМ в массе про-

водили в запаянных ампулах в атмосфере азота в присутствии 0,5 вес. % ДАК. Ввиду ограниченности растворения ДАМ в ВА содержание его в мономерной смеси не превышало 15 вес. %. Полимеризацию проводили при 60°, продолжительность 10 час. Сополимер очищали от мономеров 2-кратным осаждением в воде из ацетонового раствора и сушили под вакуумом при 60°. Состав сополимера определяли анализом на содержание азота. Удельную вязкость 0,5 вес. % раствора полимера в ацетоне определяли вискозиметром Оствальда. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание ДАМ в мономерной смеси, вес. %	Глубина полимеризации, вес. %	Содержание ДАМ в сополимере, вес. %	Удельная вязкость	Т. разм., °С
3	60,2	4,5	0,52	95—100
6	49,5	8,4	0,43	100—105
9	41,4	11,0	0,36	100
12	35,8	14,3	0,30	95—100
15	31,5	18,6	0,18	95

Сополимеризация ВА с ДАМ в растворе также проводилась в запаянных ампулах в атмосфере азота в присутствии 0,5 вес. % ДАК, считая на мономерную смесь. В качестве растворителя был взят диметилформамид, в котором хорошо растворяются как мономеры, так и сополимер. Благодаря этому в этих опытах соотношение ДАМ и ВА было взято от 1:20 до 1:1, а растворителя к мономерной смеси 1:1. Оптимальная температура 60°, продолжительность 12 час. Сополимер из раствора выделяли осаждением в воде и далее двойным переосаждением из ацетонового раствора. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

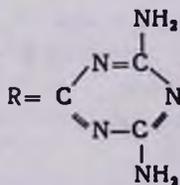
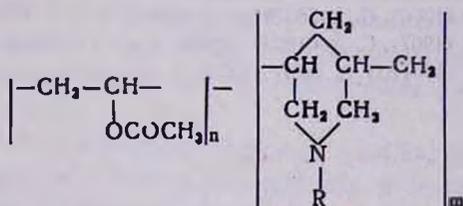
Таблица 2

Содержание ДАМК в мономерной смеси, вес. %	Глубина полимеризации, вес. %	Содержание ДАМ в сополимере, вес. %	Удельная вязкость	Т. разм., °С
5	67,0	5,5	0,25	90—95
10	52,0	12,5	0,21	85—90
20	46,5	23,4	0,19	90—95
30	44,5	35,2	0,16	95
40	42,0	46,6	0,14	80—85
50	38,5	56,8	0,135	85

Обсуждение результатов

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации ДАМ в мономерной смеси (при прочих постоянных условиях) скорость поли-

меризации уменьшается, вместе с тем уменьшается вязкость раствора полимера. Несмотря на увеличение содержания ДАМ в сополимере, вопреки ожиданиям, температура размягчения полимера возрастает незначительно, что надо объяснить уменьшением молекулярного веса сополимера. Как и следовало ожидать, скорость полимеризации и вязкость полимера, полученного в растворе, оказались заметно меньшими, чем в массе. Судя по приведенным данным (табл. 2), при сополимеризации ВА и ДАМ в растворителе наблюдаются те же закономерности, что и при сополимеризации в массе, а именно, с увеличением содержания ДАМ в мономерной смеси уменьшаются глубина превращения, вязкость и температура размягчения полимера. Причина заключается в наличии аллильных групп, являющихся, как известно, активными замедлителями процесса радикальной полимеризации. Таким образом, совместная радикальная полимеризация ВА и ДАМ как в массе, так и в растворе, приводит к образованию низкомолекулярного полимера. В полученных образцах сополимера с различным содержанием ДАМ методом бромирования обнаружено незначительное содержание остаточной ненасыщенности (0,6—4%). Отсутствие заметной остаточной ненасыщенности в сополимере подтверждается также данными ИК спектроскопии. Незначительность остаточной ненасыщенности, растворимость и плавкость сополимера показывают, что при радикальной полимеризации ВА с ДАМ в массе и растворе имеет место преимущественно внутримолекулярная циклизация ДАМ с образованием линейно-циклического сополимера формулы



где

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻԱԼԻՄԵԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԵՎ ԼՈՒՇՈՒՅԹՈՒՄ

Ա. Տ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱՂՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ վինիլացետատի համատեղ ռադիկալային պոլիմերացումը դիալիլմելամինի հետ զանգվածում և լուծույթում ընթանում է գր-

խավորապես ցիկլիկ մեխանիզմով, ցածրամոլեկուլյար, հալվող և լուծելի պոլիմերի գոյացմամբ, որն ունի շատ ցածր չհագեցվածություն: Ինչպես դիալիցիանամիդի դեպքում, դիալիմելամինի պարունակության մեծացումը մոնոմերային խառնուրդում բերում է պոլիմերացման արագության և մոլեկուլային կշռի փոքրացման:

COPOLYMERIZATION OF VINYLACETATE WITH DIALLYLMELAMINE IN BULK AND IN SOLUTION

A. T. TOROSSIAN and A. G. SAYADIAN

It has been shown that copolymerization of vinylacetate with diallylmelamine in bulk and in solution takes place by cyclization with the formation of low molecular weight polymers which are soluble and fuzible and only slightly unsaturated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симосян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симосян, Арм. хим. ж., 22, 528 (1969).
3. Д. А. Симосян, А. Г. Саядян, Пласт. массы, № 9, 10 (1971).
4. William E. Gibbs, Richard L. Van Deusen, J. Polym. Sci., 54, 159, 51-53 (1961).
5. Пат. США, 3077430 (1959), РЖХ, 16622П (1965).
6. Пат. США, 3326255 (1964), С. А. 1960а (1965).
7. Пат. США, 3424820 (1966), С. А. 588441П (1969).
8. Пат. США, 3455888 (1967), С. А. 61993р (1969).
9. Пат. США, 2567847 (1951) (С. А. 2587с (1953)).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕЛАМИНХИНОНОВ

А. А. МАТНИШЯН, В. Б. ЖУХОВИЦКИЙ и Г. А. ИСАЯН

Кироваканский государственный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна
Кироваканский химический комбинат им. А. Ф. Мисникяна

Поступило 2 IX 1975

Взаимодействием бензохинона и меламина в водных средах получены полимеламинхиноны, представляющие собой термостойкие полимеры, способные к обратимому окислению-восстановлению. Установлена структура синтезированных полиаминохинонов и изучены их свойства.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 7.

Исследования в области полимеров, содержащих S-триазиновые циклы, проводимые в последнее время, привели к получению ряда новых пластмасс, пресс-порошков и смазочных масел [1,2].

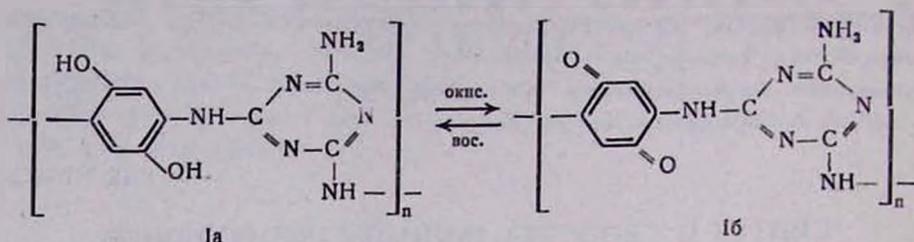
Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств полиаминохинонов, содержащих в основной цепи S-триазиновые циклы.

Специфические свойства меламина и *п*-бензохинона не позволяют получить полимеры взаимодействием их в спиртовом растворе [3] или сплавлением [4].

Нами показано, что полимеламинхиноны (ПМХ), обладающие достаточной термостойкостью, возможно получать в мягких условиях в водной среде. Реакция ускоряется введением кислых катализаторов, таких как хлористый аммоний, хлористый цинк, соляная кислота и др.

ПМХ со значительным молекулярным весом образуются при эквимольных соотношениях компонентов, и соответственно зависимость вязкости раствора полимера от соотношения исходных реагентов имеет экстремальный характер (рис. 1).

Найдено, что при эквимольных соотношениях меламина и хинона образуется полимер, содержащий свободные аминогруппы, наличие которых подтверждено присутствием полос поглощения при 4600 , 3570 и 1010 см^{-1} в ИК спектре [5]. На основании элементного анализа, данных потенциометрического титрования и ИК спектроскопии установлена структура полимера.



Полосы поглощения при 1660, 1560, 1430 и 810 см^{-1} в ИК спектре показывают присутствие в полимерной цепи триазиновых ядер [6], наличие частот поглощения при 3240, 1460 и 1180 см^{-1} характерно для двухзамещенных ароматических фенолов [5]. В окисленной форме полимера (структура Ib) проявляется полоса поглощения хинонной карбонильной группы при 1600 см^{-1}

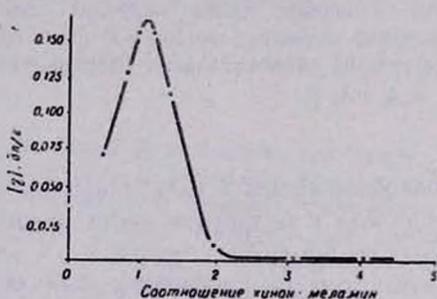


Рис. 1. Влияние соотношения исходных компонентов на вязкость образующихся меламинхинонов.

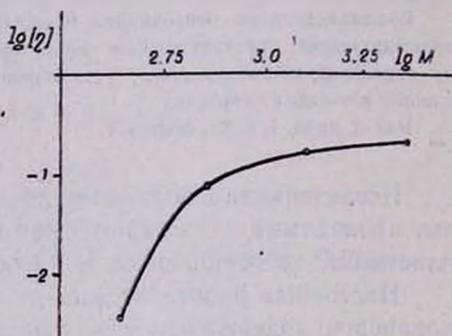


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса меламинхинонов.

Электроннообменные емкости, определенные методом потенциометрического титрования, соответствуют рассчитанным для структуры I (табл.).

Для определения зависимости вязкости от молекулярного веса полимеламинхинонов был синтезирован ряд модельных соединений с молекулярными весами 440, 816, 1450 и 2196 и определена их вязкость. Структура модельных соединений подтверждена наличием характерных полос в ИК спектре и данными других физико-химических исследований (табл.).

Логарифмическая зависимость вязкости получаемых полимеров от молекулярного веса представлена на рис. 2.

Для прямолинейного участка кривой определены константы уравнения Марка Хувинка.

$$K = 3,87 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha = 0,5$$

Уравнение зависимости вязкости от молекулярного веса для этого участка примет вид

$$[\eta] = 3,87 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$$

Подобный вид кривой и значение $\alpha = 0,5$ являются характерной особенностью жесткоцепных полимеров [7].

Молекулярный вес ПМХ (I), найденный по этому уравнению, составляет 1400, что незначительно отличается от значения молекулярного веса, найденного криоскопически ($M_B = 1450$).

Полимеламинхиноны представляют собой черные неплавкие порошки, растворимые в амидных растворителях и в некоторых концентрированных кислотах, способные к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. С солями тяжелых металлов образует нерастворимые комплексы хелатного типа.

В спектре ЭПР присутствует одиночный симметричный синглет с g -фактором 2, характерным для полимеров с системой сопряжения.

ПМХ обладает достаточной термостойкостью, потеря веса при нагреве до 300° не превышает 7%. Характер термогравиметрической кривой не меняется при проведении пиролиза на воздухе и в инертной атмосфере. Выше 350° происходит разрушение триазинового цикла, о чем свидетельствует наличие дициандиамида в продуктах разложения.

Как следует из проведенных исследований, полимеламинхиноны обладают рядом интересных свойств и могут найти применение в производстве пластмасс, связующих веществ, а также в качестве электронно-обменных смол и полупроводниковых материалов.

Экспериментальная часть

Полимеламинхинон (I) получали кипячением смеси 10,6 г (0,1 моля) *l*-бензохинона, 12,6 г (0,1 моля) меламина, 50 мл воды и 7 мл конц. соляной кислоты в течение 4 час. при интенсивном перемешивании. Мелкодисперсный осадок полимера промывали горячей водой, спиртом, отфильтровывали и сушили при 150° 2 часа.

Трихинонмеламин (1,3-триамино- N,N',N'' -трибензохинон- S -триазин) (II) получен аналогично при соотношении хинон: меламин, 5:1.

Синтез модельных соединений осуществлялся последовательным наращиванием цепи по схеме; трихинонмеламин (II) кипятили с 10-кратным избытком меламина 3 часа. Из отфильтрованного и высушенного осадка диметилформамидом экстрагировали модельное соединение III, которое высаживали водой, фильтровали, промывали и сушили аналогично вышеприведенному ($M_B = 800$). Продукт III кипятили 3 часа в 20-кратном избытке хинона. Образовавшийся осадок (IV) отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром и сушили ($M_B = 1450$). Навеску IV кипятили 4 часа в 20-кратном избытке меламина, осадок отфильтровывали, сушили и диметилформамидом извлекали модельное соединение V, которое выделяли и очищали аналогично вышеописанному.

Определение вязкости проводили в растворе диметилформамида в вискозиметре Уббелюде. Молекулярный вес определяли криоскопически:

в диметилсульфоксиде. Потенциометрические исследования проводились на автоматическом титраторе ОР-501 в кислом буфере с рН 1,68. ИК спектры модельных соединений и полимеров снимались на спектрофотометре ИКС-14А. Образцы исследуемых веществ прессовались в таблетки с КВг по стандартной методике. Спектры электронного парамагнитного резонанса снимались на радиоспектрометре РЭ-1301. Результаты физико-химических исследований приведены в таблице.

Таблица

Меламин- хинон	[η], дл/г	Молек. вес., у. е.		Электрообменн. емкость, мг·экв/г		Вычислено, %			Найдено, %		
		расчи- тано	найде- но***	расчи- тано	найде- но	С	Н	N	С	Н	N
I	0,141	1450**	1400	4,04	4,0	46,6	3,4	36,2	44,0	3,6	34,0
II	0,004	444**	453	13,50	12,9	56,7	2,7	18,9	54,4	3,0	17,2
III	0,080	816**	800	7,35	6,8	44,1	2,9	41,2	44,0	3,0	40,3
IV	0,151	1452**	1450	12,40	9,2	54,5	2,5	23,1	52,6	6,3	20,2
V	0,180	2196**	2200	7,19	4,7	45,9	2,7	38,2	44,0	3,1	36,0

* По уравнению Марка Хувинка.

** По структуре модельных соединений.

*** Криоскопически.

ՊՈԼԻՄԵԼԱՄԻՆԽԻՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Վ. Բ. ԺՈՒԽՈՎԻՑԿԻ Ե Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ

Ջրային միջավայրում թթվային կատալիզատորների ներկայությամբ մե-
լամինը կոնդենսացված է խինոնի հետ: Ցույց է տրված, որ համեմատաբար
մեծ մոլեկուլային կշռով պոլիմեյլամինխինոն ստացվում է ելանյութերի էկ-
վիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում: Ապացուցված է ստացված պոլի-
մերների կառուցվածքը: Պոլիմեյլամինխինոնային շարքի պոլիմերների համար
դուրս են բերված Մարկի Հաուվինկի հավասարման հաստատունները:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMELAMINEQUINONES

H. A. MATNISHIAN, V. B. ZHUKHOVITSKY and G. A. ISAYAN

By the reaction of *p*-benzoquinone with melamine in aqueous media polymelaminequinones were obtained and the structure and the properties determined. It has been shown that the polymelaminequinones are thermostable redox polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Ф. Кутепов, С. А. Глисков, Высокомолекулярное соединение, **Б15**, 203 (1967).
2. Д. Шихан, А. П. Бенц, И. С. Петрополус, Химия и технология полимеров, **19**, № 3, 13 (1962).
3. Авт. свид. СССР № 129016, Бюлл. изобрет., **11**, 43 (1960).
4. Авт. свид. СССР № 148517, Бюлл. изобрет., **13**, 31 (1962).
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ. М., 1957.
6. А. И. Финкельштейн, Оптика и спектроскопия, **5**, 264 (1958).
7. В. Н. Цветков, Высокомолекулярное соединение, **A16**, 994 (1974).

Экспериментальная часть

Ацидолиз 3-метилбутен-2-илакиловых эфиров. Смесь 156 г (1 моля) 1-амилокси-3-метилбутена-2, 50 г 10% соляной кислоты и 0,5 г гидрохинона перемешивалась при 75—85° (в конце опыта до 100°) до прекращения отгонки изопрена (1,5—2 часа). Отгон высушивался над Na_2SO_4 и повторно перегонялся. Выделено 62,4 г (91,8%) чистого изопрена (по ГЖХ), т. кип. 30—30,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4212. Из оставшейся в колбе смеси отделением масла, сушкой и фракционировкой получено 79,6 г (90,4%) *n*-амилового спирта, т. кип. 134—135°/680 мм, n_D^{20} 1,4128, 1,5 г промежуточной фракции, кипящей при 95—111°/680 мм, содержащей 1-хлор-3-метилбутен-2, 3-хлор-2-метилбутен-1, хлористый амил, 3-окси-3-метилбутен-1, *n*-амиловый спирт (ГЖХ) и 9,2 г высококипящих продуктов, содержащих 20% исходного эфира (ГЖХ).

В случае расщепления эфиров с $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 из отгона фракционной перегонкой выделялся изопрен, остаток присоединялся к остатку в реакционной колбе, смесь разбавлялась водой, масло отделялось. Из водного слоя перегонкой выделялся соответствующий спирт.

При работе с более концентрированными растворами соляной кислоты (15—22%) количество хлоридов значительно увеличивается (выход 6—7%) в результате обратного присоединения хлористого водорода к изопрену.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *R. Silva*, Ber., 8. 1352 (1875).
2. *Кижнер*, ЖРХО, 22, 27 (1890).

Изучением ИК спектра по ходу нагревания установлено, что названный ацеталь не образует винилового эфира в отсутствие тетра-*n*-бутилдиборана в условиях реакции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 128, 575 (1950).

Г. Б. БАГДАСАРЯН,
Л. Ш. АЙРИЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

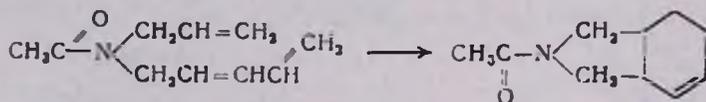
Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1976

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ N-АЛЛИЛ-N-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛАЦЕТАМИДА

N-Аллил-N-фурфурлариламины циклизируются с образованием 2-арил-5,7α-эпокси-3α,4,5,7α-тетрагидроизоиндолинов уже при комнатной температуре [1]. Алифатические аналоги этих аминов, как например металилфурфуриламмин, не циклизируются даже при 60-часовом нагревании при 95—100° [2]. Циклизация имеет место лишь после их перевода в галоидалкилаты или галоидгидраты.

Нами установлено, что способность к циклизации проявляет и аллил-(2,4-пентадиенил)ацетамид. В результате продолжительного нагревания этанольного раствора этого амида (т. кип. 125°/10 мм, d_4^{20} 0,9428, n_D^{20} 1,4968, R_f 0,58. Найдено %: N 8,94. $C_9H_{15}NO$. Вычислено %: N 8,48) на кипящей водяной бане образуется 2-ацетил-3α,4,5,7α-тетрагидроизоиндолин с почти количественным выходом.



Т. кип. 137°/4 мм, d_4^{20} 0,9998, n_D^{20} 1,5002, R_f 0,15 (Al_2O_3 , бензол—эфир, 5:1). Найдено %: N 8,73. $C_9H_{13}NO$. Вычислено %: N 8,48. Строение подтверждено данными ИК и УФ спектроскопии.

Спектрофотометрическим методом [3] определена скорость циклизации в водном растворе при 85°. Найдено $K_{эф}$ = 0,204⁻² · 10 мин⁻¹.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Bilovic, L. Sotjanec, V. Hahn, *Tetrahedron*, 207 (1964).
2. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, *ДАН Арм. ССР*, 55, 224 (1972).
3. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, *Арм. хим. ж.*, 27, 752 (1974).

А. Т. БАБАЛЯН,
 К. Ц. ТАГМАЗЯН,
 Г. О. ТОРОСЯН,
 Т. Р. МЕЛИКЯН

Институт органической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 X 1975

ЛИПАРИТ ГЕВОРКОВИЧ МЕЛКОНЯН

27 января 1976 года скоропостижно скончался один из крупных ученых в области физической химии полимеров, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, научный руководитель проблемной лаборатории кинетики полимеризационных процессов Ереванского государственного университета, доктор химических наук, профессор Липарит Геворкович Мелконян.



Л. Г. Мелконян родился в 1909 году в Кировакане. С самого начала трудовой деятельности он посвятил себя трудному делу организации просвещения в молодой Советской Армении, работая преподавателем в сельских районах республики. В 1933 году он поступил на химический факультет ЕГУ, который окончил в 1938 году, получив диплом с отличием. Показывая высокую успеваемость и обладая большим педагогическим даром, Л. Г. Мелконян, будучи студентом 5 курса, назначается ассистентом, а через некоторое время старшим преподавателем кафедры физической химии ЕГУ, одновременно выполняя и большую научную работу.

Большой патриот своей родины Л. Г. Мелконян в дни тяжелых испытаний, выпавших на долю Советского народа в годы Великой Отечественной войны, по призыву партии добровольно отправляется на фронт, где в первых рядах защитников Отчизны достойно выполняет свой гражданский долг, участвуя в боях Северо-Кавказского участка фронта в должности командира минометного взвода. После тяжелого ранения и

болезни Л. Г. Мелконян был демобилизован и возвратился в Ереван, где продолжил свою научно-педагогическую деятельность.

Вместе с исключительным мастерством преподавания он обладал умением привлекать молодежь к науке, в частности к физической химии полимеров. Более 25 лет Л. Г. Мелконян преподавал физическую и коллоидную химию в ЕГУ и Политехническом институте им. К. Маркса.

В 1954 году защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Распространение ультразвука в бинарных жидких системах, образующих химические соединения».

С 1958 по 1970 год Л. Г. Мелконян заведовал лабораторией физико-химических исследований полимеров и латексов во Всесоюзном научно-исследовательском и проектно-институте полимерных продуктов. За этот период им создана современная, хорошо оснащенная лаборатория, где под его руководством велись исследования по выявлению закономерностей синтеза каучуков и латексов методом мицеллярно-эмульсионной полимеризации с использованием новейших методов исследования. Прделанная им работа за этот период нашла свое обобщение в докторской диссертации, которую он успешно защитил в 1969 году, а в 1970 году ему было присвоено ученое звание профессора. После перехода профессора Мелконяна Л. Г. в ЕГУ в 1971 году начатые им работы в области эмульсионной полимеризации успешно продолжают на кафедре физической химии и в проблемной лаборатории, которыми он руководил начиная с 1972 года и до последних дней жизни. С 1968 года он вел специальный курс «Физическая химия полимеров», включая и биополимеры, на физическом и химическом факультетах ЕГУ.

Научная деятельность профессора Л. Г. Мелконяна, особенно исследования в области изучения закономерностей формирования макромолекул в эмульсионных системах и разработка физико-химических основ управления процессов синтеза полимеров и сополимеров, выдвинули его в ряды ведущих специалистов в этой области науки и нашли широкую известность в нашей стране и за ее пределами. Найденные закономерности важны не только с точки зрения развития теории радикальной полимеризации, но и научной организации и интенсификации многотоннажного синтеза полимеров, в частности эластомеров.

Основываясь на некоторых положениях теории эмульсионной полимеризации С. С. Медведьева, Мелконян Л. Г. предложил новую, более прогрессивную и термодинамически обоснованную теорию эмульсионной полимеризации, согласно которой основной зоной полимеризации является гидрофобная зона жидкокристаллического слоя эмульгатора, где создаются специфические условия для протекания процесса. Л. Г. Мелконян показал принципиальную возможность подавления вторичных реакций, протекающих в объеме полимерно-мономерных частиц по законам статистики, приводящих к резкому ухудшению эксплуатационных свойств полимера, и предложил оригинальный и технологически легко осуществимый способ доведения процесса полимеризации практически до 100% конверсии с получением высококачественных каучуков и латек-

сов, что явилось решением одной из важнейших задач науки о полимерах.

Под его руководством выросли квалифицированные научные кадры. Более десяти из его учеников удостоены ученой степени кандидата наук и успешно ведут исследования в области физики, химии и механики полимеров.

Л. Г. Мелконян является автором 90 печатных научных статей, 65 научно-технических отчетов и семи авторских свидетельств.

Л. Г. Мелконян принимал активное участие в общественно-политической жизни университета. Он являлся членом ученых Советов по присуждению ученых степеней ЕГУ, химических факультетов Университета и Политехнического института, постоянным научным консультантом по физхимии полимеров и клеевых композиций Государственного научно-исследовательского института полимерных клеев, заместителем председателя Научного Совета по высокомолекулярным соединениям при АН Арм. ССР и членом редколлегии «Армянского химического журнала».

Высоко оценивая вклад профессора Л. Г. Мелконяна в развитии отечественной науки и техники, партия и правительство наградило его орденом Трудового Красного знамени и тремя медалями.

РАЧЬЯ ЛЕВОНОВИЧ АВОЯН

Безвременная смерть прервала жизненный путь одаренного ученого, старшего научного сотрудника Института тонкой органической химии АН Арм. ССР, кандидата химических наук Рачья Левоновича Авояна.

Р. Л. Авоян родился в 1934 г. в гор. Эчмиадзине в семье служащего. Там же окончил среднюю школу, после которой в 1952 году поступил на химический факультет Ереванского государственного университета. Блестящий студент, Р. Л. Авоян уже в годы учебы проявил замечательные качества—пытливость, глубокое изучение дисциплин, самостоятельность мышления. Р. Л. Авоян окончил университет с отличием в 1957 году.



Трудовую деятельность Р. Л. Авоян начал в Институте органической химии АН Арм. ССР, откуда он через год, в 1958 г., направляется в аспирантуру Института элементоорганических соединений АН СССР. По окончании аспирантуры он оставляется на работе в ИНЭОС на должности младшего научного сотрудника, где работает до августа 1966 г. Затем Р. Л. Авоян переезжает в Ереван, приняв приглашение на работу во Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов на должность старшего научного сотрудника.

Как научный работник Р. Л. Авоян начал формироваться в период прохождения аспирантуры под руководством профессора А. И. Китайгородского в Институте элементоорганических соединений АН СССР. В тот период им был выполнен ряд оригинальных исследований, составивших содержание успешно защищенной диссертационной работы на тему: «Рентгеноструктурное исследование некоторых пространственно напряженных систем в рядах аценафтена и нафтацена». Вскоре им

были опубликованы содержательные обзорные работы «Пространственные затруднения в ароматических молекулах и их конформация», «Расчет конформации органических молекул» и другие.

Основная часть недолгой, но плодотворной научной деятельности Р. Л. Авояна протекала в Институте тонкой органической химии АН Арм. ССР, где он организовал первую в республике лабораторию рентгеноструктурного анализа.

Авоян Р. Л. провел цикл исследований по рентгеноструктурному исследованию физиологически активных соединений. Под его руководством в ИТОХ были проведены исследования по определению многих лекарственных препаратов, синтезированных в институте, таких как дитилин, арпенал, этпенал и другие. Среди многочисленных теоретических исследований Р. Л. Авояна важнейшее место занимает разработка новой схемы взаимного расположения никотиновых холинорецепторов скелетных мышц высших позвоночных, принципиально отличающейся от схем, известных во всей специальной литературе. Научное достоинство этой схемы заключается в том, что она дает возможность не только трактовать величину и характер физиологического действия уже известных классов соединений, но и, что особенно важно, синтезировать курареподобные соединения с заданным характером действия, а также направленно планировать синтез новых холинолитиков. Под руководством Р. Л. Авояна были разработаны также схема взаимного расположения мускариновых холинорецепторов высших позвоночных и новый способ трактовки важнейших холинергических агонистов. Эти исследования нашли отражение, в частности, в обзорной статье Р. Л. Авояна, опубликованной в журнале «Успехи современной биологии» за 1975 год.

Менее чем за 15 лет научной работы Р. Л. Авоян выполнил большое число исследований в одной из самых актуальных областей современной физической химии—в области рентгеноструктурного анализа органических соединений. Исследования Р. Л. Авояна отличались глубиной постановки вопроса, богатством идей, исключительной интенсивностью. Им было опубликовано более 50 статей в советских и зарубежных изданиях.

Многое еще предстояло совершить Р. Л. Авояну в избранной области науки, которой он был беззаветно предан и которой столь бескорыстно служил. Много смелых идей и гипотез предстояло еще ему воплотить в жизнь.

Но и то, что успел сделать Р. Л. Авоян за свою короткую жизнь, навсегда оставит его имя в науке как одного из самых бескорыстных ее подвижников.

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азерб. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобрет.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соед.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖИХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехим.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС

- Acta Chemica Scandinavica
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Angewandte Chemie, International Edition
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des la société chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemical Communications
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communications
 Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Académie des Sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Makromolekulare Chemie
 Monatshefte für Chemie
 Nature (London)
 Naturwissenschaften
 Proceedings of Chemical Society
 Proceedings of the Royal Society (London)
 Quarterly Reviews (London)
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
 Roczniki Chemii
 Tetrahedron
 Acta Chem. Scand.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Angew. Chem. Int. Ed.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Commun.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. ital.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem.
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Makromol. Chem.
 Monatsh.
 Nature
 Naturwiss.
 Proc. Chem. Soc.
 Proc. Roy. Soc.
 Quart. Rev.
 Rec. trav. chim.
 Roczn. chem.
 Tetrah.

Tetrahedron Letters	Tetrah. Let.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Faraday Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Preussler“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В «Армянском химическом журнале» печатаются статьи по вопросам общей, неорганической, физической, аналитической химии и химической технологии.

2. Представляемые работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Принимаются также статьи, в которых подробно описывается экспериментальный материал, ранее опубликованный в виде краткого сообщения или тезисов доклада, в этом случае в статье должна быть дана ссылка на предварительные сообщения.

3. Журнал печатает также письма в редакцию, в которых содержатся новые важные данные, требующие срочной публикации. Краткие статьи, не отвечающие этому требованию, печатаются в порядке общей очереди.

4. Объем статьи не должен превышать восьми машинописных страниц, включая иллюстративный материал, таблицы и литературу, письма в редакцию—двух машинописных страниц.

5. Рукописи статей представляются в редакцию в двух экземплярах, напечатанных через два интервала. Статьи должны быть снабжены индексом универсальной десятичной классификации (УДК).

6. При оформлении статей необходимо придерживаться следующего порядка: УДК, заглавие; фамилии и инициалы авторов; полное название учреждения и город; дата поступления статьи; аннотация (для статьи) с изложением краткого содержания работы (примерно полстраницы машинописного текста), в конце число рис., табл. и библиографическое описание и обсуждение результатов работы; экспериментальная часть; литература

7. Подписи к рисункам, список литературы, армянское и английское резюме печатаются на отдельных страницах. Таблицы и рисунки нумеруются в порядке упоминания в тексте. На полях статьи указываются места их расположения. Таблицы должны иметь заголовки, поясняющие их содержание. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок), название соединения или радикал в общей формуле, выход, %, т. кип., °С/мм, т. пл., °С (в скобках указывается растворитель для кристаллизации), физико-химические константы— d , n , анализ (найдено %: С, Н и т. д., вычислено %: С, Н и т. д.), молекулярный вес (графа делится на две—найдено и вычислено), характеристики полос спектров, т. пл. различных производных, °С. Рисунки (не более четырех) представляются тщательно выполненными (в 2 экз). На обратной стороне каждого рисунка следует указать его номер, фамилию первого автора. Обозначения на рисунках следует давать цифрами. Размер рисунков должен быть не более 12×12 см.

Химические формулы должны быть четко вписаны в текст, а сложные формулы даются, кроме того, в виде отдельно выполненного рисунка. Формулы и соединения следует нумеровать римскими цифрами.

8. К статье прилагаются резюме на армянском и английском языках (примерно полстраницы печатного текста), включающие название статьи, фамилии и инициалы авторов, а также реферат в двух экземплярах, составленный по инструкции ВИНТИ. Статья сопровождается направлением учреждения, актом экспертизы и всей необходимой документацией.

9. Статья должна быть подписана всеми авторами; необходимо также указать полный адрес, фамилию, имя и отчество автора, с которым следует вести переписку, его телефон (домашний и служебный).

10. Список цитируемой литературы должен быть оформлен следующим образом: порядковый номер ссылки (без скобки), инициалы и фамилии всех авторов, сокращенное название журнала, номер тома (подчеркнуть), страница, год (в скобках). Если журнал не имеет тома, после сокращенного названия журнала ставится год (подчеркнуть), затем страница. Номер выпуска приводится только в том случае, если том не имеет общей нумерации. В ссылках на книги указываются инициалы и фамилии авторов (или редакторов), название книги, издательство, место, год издания, и цитируемая страница. Ссылки на патенты оформляются по следующему образцу: 1. Пат. США № (год); С. А... (год), 2. Авт. свид. № (год); Бюлл. изобрет. № (год).

11. Все вновь полученные соединения должны быть названы. При этом следует пользоваться номенклатурой, рекомендованной IUPAC (см. «Справочник химика», доп. том, 1969).

12. Следует пользоваться стандартными сокращениями и символами тривиальных названий химических соединений и групп.

13. Формулы и уравнения должны быть написаны четко и аккуратно. При этом должно быть отчетливое различие между прописными и строчными буквами. Если заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию (напр., V и v, K и k), необходимо заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы обводить красным карандашом.

14. Газожидкостные хроматограммы (ГЖХ) приводятся в исключительных случаях. Тонкослойные хроматограммы (ТСХ) не приводятся.

Для ГЖХ указывается марка прибора (и детектор) и условия съемки (температура, длина и диаметр колонки, стационарная фаза, твердый инертный носитель, процент стационарной фазы от твердого носителя, газ-носитель). Для ТСХ—адсорбент, элюент, проявитель.

15. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке авторами статьи более чем на 1 месяц без уважительной причины первоначальная дата поступления не сохраняется.

16. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

17. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок типографии, никаких изменений в текст вносить не разрешается.

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 03748

Изд. № 4376

Заказ 24

Тираж 950

Сдано в набор 8/1 1976 г. Подписано к печати 28/11 1976 г.
Формат бумаги 70×108^{1/16}. Печ. л. 6,63. Бум. л. 3,62. Усл. п. л. 9,33.
Уч. изд. л. 6,56.

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

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Պ. Բ. — Եղթայի հարուցման
ակաթ ուսումնասիրումը աղետալից հիշի օջախաղացման ժամանակ 3

Մելրոնյան Ն. Ա., Մելրոնյան Լ. Գ. — Միջավայրի քիմ-ի և ամինների ազդեցու-
թյունը սաիրոլի սոլյուբիլացման վրա 8

Մելրոնյան Լ. Գ., Հարությունյան Ռ. Ս., Աբանասյան Ե. Ն. — Զբաղիցելային ֆա-
զի պատրաստման եղանակի ազդեցությունը մոնոմերների սոլյուբիլաց-
ման վրա 12

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Հովսեփյան Ե. Ն., Մեխակյան Լ. Ա. — Հիմնային օրգանական ներկանյութերը
արյան ամպերաչափական սեպտիկներ: II. Մանգանի ամպերաչափական
որոշումը տրիմեթիլթիոնինով 18

Շապոզնիկովա Գ. Ն., Թառայան Վ. Մ. — Բլորիդների ամպերաչափական որո-
շումը մեթիլոտոնիտրատով 22

Օրգանական բիմիա

Ղուկասյան Ա. Հ., Շահնոզարյան Գ. Մ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ,
XVI. Տրիբլորմեթիլարիլկարբինոլների ռեակցիոնունակությունը ֆոսֆորի
պենտօքսիդի նկատմամբ ցիկլոհեքսանում 26

Հակոբյան Ս. Մ., Աւտրեյան Ա. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — Զբրմաստիճանի և տեղա-
կալիչի ազդեցությունը ռ-ալիլ-լ-[N-բենզիլ]վալերոլակտամի առաջացման
ռեակցիայի վրա 30

Սրդյան Մ. Բ., Գրիգորյան Վ. Ս., Ալեքսիսյան Ռ. Վ., Էյդուս Յա. Տ. — Օլեֆին-
ների հիդրոկարբէթօքսիլացումը մրջնաթթվի էթիլէսթերի օգնությամբ
ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում 34

Մարգարյան Է. Ա., Բայայան Ռ. Ս., Ավագյան Հ. Մ., Մատինյան Ա. Ս. — Մի քանի
N-արիլալիլտեղակալած 3-ֆենիլ(կամ օրտո-օքսիֆենիլ)-3-ֆենիլպրո-
պիլամիններ 37

Քոչարյան Ա. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ
ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CIX. α-Գի-
ալիլլամինո-β-ալկենիլկարբոնաթթուների էսթերների սինթեզ 42

Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Իճնիկյան Մ. Հ. — Ալիլ-β-քլօրբու-
տեն-2-իլ էթերների փոխազդեցությունը արի-6-բուտիլբորանի և տետրա-
6-բուտիլիդբորանի հետ 48

Բաղանյան Ե. Հ., Փաշայան Ա. Ա., Աւտրեյան Ա. Վ., Ոսկանյան Մ. Գ. — Զհազե-
ցած միացությունների ռեակցիաներ: XXX. Վինիլալենային ածխաջրա-
ծինների ստացումը և մի շարք ռեակցիաներ 53

Թոսունյան Հ. Հ., Բաղդասարյան Մ. Ռ., Մաղախյան Վ. Ն., Վարդանյան Ս. Հ. —
1,2,5-Տրիմեթիլ-4-ամինո-4-ցիանալիպերիդիններ, 2,2-դիմեթիլ-4-դիալիլ-
ամինո-4-ցիանտետրաիդրօպիրանների և տետրաիդրօպիրանների գո-
խարկումները 59

Մաղախյան Վ. Ն., Թոսունյան Հ. Հ., Միրզայան Ռ. Գ., Վարդանյան Ս. Հ. — Ստե-
րեոիզոմեր 2,5-դիմեթիլ-4-ամինոտետրաիդրօպիրան-4-կարբոնա-
թթուների սինթեզ 66

Զուխաջյան Է. Հ., Կարբիլյան Գ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ
ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXVI.
Ներմոլեկուլային ցիկլացում 71

Թորոսյան Ա. Տ., Սալադյան Հ. Գ. — Վինիլացետատի համասեղ պոլիմերացումը
դիալիլմեթիլի հետ զանգվածում և լուծույթում 77

Մատնիշյան Հ. Ա., Ժուխովիցի Վ. Բ., Իսայան Գ. Ա. — Գոլիմիլիդիններ
սինթեզը և հատկությունները 81

Կարճ հաղորդումներ

Մկրյան Գ. Մ., Ղափլանյան Է. Ե., Յուրուշյան Կ. Կ., Փափազյան Ն. Ա. — 3-Մե-
թիլբուտեն-3-ի ակտիվիզացիայի անոմալ վարքը ազոթիդի ժամանակ 86

Նամակներ խմբագրությանը

Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրիյան Լ. Շ., Իճեհիյան Մ. Հ. — Իզո-վալերիանային ալ-
գեհիդի զինթիլացեառի փոխազդույթը Ե-բուտիլիդիբրանի հետ 86
Բաբայան Ա. Բ., Քանճազյան Կ. Մ., Քարսյան Գ. Օ., Մելիքյան Տ. Ռ. — N-Ալիլ-
-N-3,4-պենտազինիլացեամադիդի ներմուծելու ջրկլայցում 90

Խ ր ո ճ Ի կ ա

Լ. Գ. Մելքոնյան — 91
Հ. Լ. Ավոյան — 94

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Изучение реакции за-
рождения цепи при окислении ацетальдегида 3
Мелконян Н. А., Мелконян Л. Г. — Влияние рН среды и аминов на со-
любилизацию стирола 8
Мелконян Л. Г., Арутюнян Р. С., Атанасян Е. Н. — Влияние способа
приготовления водно-мицеллярной фазы на солюбилизацию мономеров 12

Неорганическая и аналитическая химия

Овсепян Е. Н., Мехакян Л. А. — Основные органические красители как ам-
перометрические реагенты. II. Амперометрическое определение мар-
ганца триметилтконниом 18
Шапошникова Г. Н., Тараян В. М. — Амперометрическое определение хло-
ридов ртути меркурнитратом 22

Органическая химия

Гукасян А. О., Шахназарян Г. М. — Молекулярные перегруппировки. XVI.
Реакционная способность трихлорметиларилкарбинолов по отношению
к пятиокиси фосфора в циклогексане 26
Акопян С. М., Аракелян С. В., Дангян М. Т. — Влияние температуры и
заместителя на скорость образования α -алкил- γ -(N-бензил)валеролак-
тамов из лактонов 30
Ордян М. Б., Григорян В. С., Аветисян Р. В., Эйдус Я. Т. — Реакции гид-
рокарбалкокислирования. Гидрокарбэтокислирование олефинов при
помощи этилового эфира муравьиной кислоты в условиях сернокис-
лотного катализа 34
Маркрян Э. А., Балаян Р. С., Авакян О. М., Цатинян А. С. — Производ-
ные арилалкиламинов. XI. Некоторые N-арилалкиламзамещенные 3-фе-
нил(или o-оксифенил)-3-фенилпропиламины 37
Кочарян С. Т., Оганджанян С. М., Бабаян А. Т. — Исследования в области
аминов и аммониевых соединений. XIX. Синтез эфиров α -диалкилампи-
но- β -алкенилкарбоновых кислот 42

<i>Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие алкил-3-хлорбутен-2-иловых эфиров с три- <i>n</i> -бутилбораном и тетра- <i>n</i> -бутилдибораном	48
<i>Бобаян Ш. О., Пашаян А. А., Аракелян С. В., Восканян М. Г.</i> — Реакции непредельных соединений. XXX. Образование и некоторые реакции винилалленовых углеводов	59
<i>Тосунян А. О., Багдасарян М. Р., Мадакян В. Н., Вартамян С. А.</i> — Синтез и превращения нитрилов тетрагидропиранового, тетрагидротриопиранового и пиперидинового рядов	59
<i>Мадакян В. Ш., Тосунян А. О., Мирзоян Р. Г., Вартамян С. А.</i> — Синтез стереоизомерных 2,5-диметил-4-аминотetraгидротриопиран-4-карбоновых кислот	66
<i>Чухайджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXVI. Внутримолекулярная циклизация	71
<i>Торосян А. Т., Саядян А. Г.</i> — Совместная полимеризация винилацетата с диваллилмеламином в массе и растворе	77
<i>Митишян А. А., Жуховицкий В. Б., Исиян Г. А.</i> — Синтез и свойства полимеламинхинонов	81

Краткие сообщения

<i>Мкрян Г. М., Каплианн Э. Е., Ютуджян К. К., Папазян Н. А.</i> — Аномальное поведение 3-метилбутен-2-иалкиловых эфиров при ацидолизе	86
--	----

Письма в редакцию

<i>Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие диэтилацетата <i>изо</i> -валерианового альдегида с тетра- <i>n</i> -бутилдибораном	88
<i>Бабаян А. Т., Тигмазян К. Ц., Торосян Г. О., Меликян Т. Р.</i> — Внутримолекулярная циклизация <i>N</i> -аллил- <i>N</i> -2,4-пентадienenплацетамида	90

Х р о н и к а

Л. Г. Мелконян —	91
Р. Л. Авоян —	94

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Gazarian K. G., Gharibian T. A., Nalbandian A. B.</i> — The Study of the Initiation Stage During Acetaldehyde Oxidation	3
<i>Melkonian N. A., Melkonian L. G.</i> — The Effect of pH and Amines on the Solubilization of Styrene	8
<i>Melkonian L. G., Haroutyunian R. S., Atanasian Ye. N.</i> — The Influence of Water-Micellar Phase Preparation Method on Monomer Solubilization	12

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Hovsepan E. N., Mekkhtian L. A.</i> — The Basic Organic Dyes as Amperometric Reagents. II. The Amperometric Determination of Manganese by Trimethylthiourea	18
<i>Shaposhnikova G. N., Tarayan V. M.</i> — Amperometric Determination of Chlorides by Mercuronitrate	22

Organic Chemistry

<i>Ghukassian A. H., Shahnazarian G. M.</i> — Molecular Rearrangements. XVI. Reactivity of Trichloromethylarylcannabinols Relative to Phosphorus Pentoxide in Cyclohexane	26
<i>Hakopian S. M., Arakellian S. V., Danghtian M. T.</i> — The Effect of Temperature and Substituent on the Formation of α -Alkyl- γ -[N-benzyl]-valerolactams	30
<i>Ordian M. B., Grigortian V. S., Avetissian R. V., Eydus Ya. T.</i> — Hydrocarbalkoxylation Reactions. Hydrocarbethoxilation of Olefins by Ethyl Formate Using Sulfuric Acid as a Catalyst	34
<i>Markarian E. A., Balayan R. S., Avakian H. M., Tsatnlian A. S.</i> — Arylalkylamine Derivatives. XI. Some N-Arylalkylsubstituted 3-Phenyl(or <i>o</i> -oxyphenyl)-3-phenylpropylamines	37
<i>Kocharian S. T., Ohanjanian S. M., Babayan A. T.</i> — Studies of Amines and Ammonium Compounds. CIX. Synthesis of Esters of α -Dialkylamino- β -alkenylcarbonic Acids	42
<i>Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.</i> — The Interaction of Alkyl-3-chlorobutene-2-yl Ethers with tri- <i>n</i> -Butylborane and tetra- <i>n</i> -Butyldiborane	48
<i>Badanian Sh. H., Pashayun A. A., Arakellian S. V., Voskanian M. G.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXX. The Preparation and Some Reactions of Vinylallenic Hydrocarbons	53
<i>Tossounian H. H., Baghdassarian M. R., Madakian V. N., Vartanian S. H.</i> — Transformations of 1,2,5-Trimethyl-4-amino-4-cyanopiperidines, 2,2-Dimethyl-4-dialkylamino-4-cyanotetrahydropyrans and Tetrahydrothiopyrans	59
<i>Madakian V. N., Tossountan H. H., Mirzoyan R. G., Vartanian S. H.</i> — Synthesis of Stereoisomeric 2,5-Dimethyl-4-aminotetrahydrothiopyran-4-carboxylic Acids	66
<i>Chukhajian E. H., Gabrtelian G. L., Babayan A. T.</i> — Studies in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXVI. Intramolecular Cyclization	71
<i>Torossian A. T., Sayadlian H. G.</i> — Copolymerization of Vinylacetate with Diallylmelamine in Bulk and in Solution	77
<i>Matnishian H. A., Zhukhovitsky V. B., Isayan G. A.</i> — Synthesis and Properties of Polymelaminequinones	81

Short Communications

<i>Mkrian G. M., Ghaplanian E. Ye., Yutujian K. K., Papazian N. A.</i> — Abnormal Behaviour of 3-Methyl-butene-2-alkyllyc Ethers in Acidolysis	86
--	----

Letters to the Editor

<i>Baghdassarian H. B., Hayrtian L. Sh., Injikian M. H.</i> — Interaction of Diethyl-acetal- <i>iso</i> -valeric Aldehyde with tetra- <i>n</i> -Butyldiborane	88
<i>Babayan A. T., Tahmazian K. Ts., Torossian G. O., Melikian T. R.</i> — The Intramolecular Cyclization of N-Allyl-N-2,4-pentadienylacetamide	90

C h r o n i c l e

L. G. Melkonian —	91
H. L. Avoyan —	94