

state forms two isomers: 4-phenylazo-1-oxycyclohexa-1,3-dien-6-one and 3-phenylazo-1-oxycyclohexa-1,3-diene-6-one (mainly as the former). In solutions depending on the nature of solvent they can transform partially or completely in well known form 4-phenylazo-1,2-dioxybenzene. By IR, UV and ^1H NMR X-ray analysis and on the basis of theoretical calculations the structure of the isomers has been proved.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гень Л. И., Иванов В. М., Вилкова О. М., Голубицкий Г. Б. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 6, с. 987.
2. Маткисян А. А. — Исследование в области механизма реакций дитозосоединений и синтез ароматических полимеров на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1978.
3. Вилкова О. В., Гень Л. И., Иванов В. М. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 11, с. 2192.
4. Федоров Л. А., Жугов М. С., Ермилов А. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 5, с. 1185.
5. *Bel.*, 1933, v 16, p. 176.
6. Савин С. Б., Кузин Э. Л. — Электронные спектры и структура органических реагентов. М., Наука, 1974, с. 254.
7. Heinze J., Jaff H. H. — Electronegativity. J. Orbital Electronegativity of neutral atoms, 1971.
8. Шигорин Д. Н. — Водородная связь, М., Наука, 1964, с. 195.
9. Cordg J. — J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 516.
10. Химия синтетических кристаллов/под ред. Венкатарамана К.—Л., Химия, 1974, т. 3, с. 1786.
11. Кузнецов В. И. — Сборник статей по общей химии. М.—Л., Изд. АН СССР, 1953, т. 2, с. 1378.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 466—472 (1991 г.)

УДК 678.13+547.538.141+547.724

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-НИТРОФУРФУРОЛА С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1989

Исследована реакция 5-нитрофурфурола с α -метилстиролом при $-25, 0$ и 25° в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора.

Установлено, что нет сильного влияния температуры на состав продукта реакции. Доказано, что при избытке 5-нитрофурфурола, в основном, получают продукты реакции Принса: 2,4-ди(5'-нитро-2'-фурил)-6-метил-6-фенил-1,3-диоксан и 2,4-диметил-2,4-дифенил-6-(5'-нитро-2'-фурил)тетрагидропиран.

Табл. 1, библи. ссылок 12.

При катионной сополимеризации со стиролом при $20-70^\circ$ фурфурол реагирует как альдегидной группой, так и фурановым кольцом, с образованием черного и, в основном, нерастворимого полимера [1].

При катионной сополимеризации с виниловыми мономерами (п-толилвиниловый эфир, 2,3-дигидропиран, дивиниловый эфир) фурфурол при комнатной температуре реагирует как альдегидной группой, так и фурановым кольцом, с образованием сополимера со сложной структурой, а при -78° — только альдегидной группой, образуя кристаллические и хорошо растворимые сополимеры [2].

Нами была исследована возможность увеличения стабильности фуранового кольца при катионной сополимеризации со стиролом при комнатной и умеренно низких температурах замещением водорода фуранового кольца электроноакцепторной нитрогруппой [3].

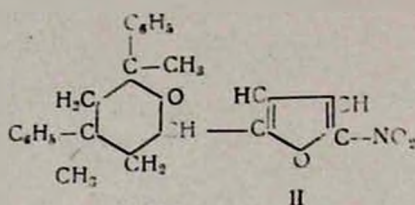
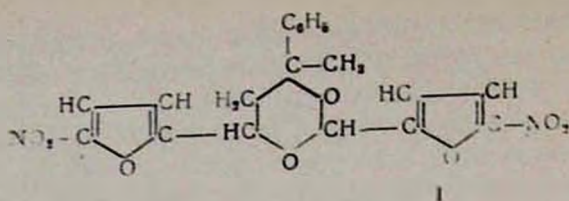
Исследованием сополимеризации 5-нитрофурфурола со стиролом при 25, 0, -25° и хлорбензоле в присутствии эфирата трехфтористого бора установлено, что: а) 5-нитрофурфурол реагирует альдегидной группой; б) содержание 5-нитрофурфурола в сополимере уменьшается с повышением температуры и при изменении состава исходной смеси в широких пределах оно остается ниже эквимольного количества. Полученные данные количественно объяснены протеканием в стадии роста цепи нуклеофильного замещения концевых единиц 5-нитрофурфуроловых активных центров нитрогруппой 5-нитрофурфурола [3].

С целью проверки правильности этого механизма нами исследована катионная сополимеризация 5-нитрофурфурола (5-нф, M_2) с α -метилстиролом, в случае которого вероятность протекания реакции нуклеофильного бимолекулярного замещения весьма мала. Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси и температуры при сополимеризации в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) в хлорбензоле при -25 , 0 и 25° (табл. 1). Полученные данные показывают, что, как и при сополимеризации м-нитробензальдегида с α -метилстиролом [4], не наблюдается сильного влияния температуры на состав сополимера.

Однако определение молекулярных масс полученных соединений показало, что они очень низкие. Если в случае сополимеризации 5-нф со стиролом среднечисловая молекулярная масса ($\bar{M}_n$) составила $7 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$, то в данном случае — при содержании в исходной смеси 90 мол.%, а в полученном продукте 63 мол.% 5-нф величина $\bar{M}_n$, определенная методом эбулиоскопии, составляет 485.

Два образца продукта реакции, полученные при 0° из исходной смеси, с содержанием 80 и 67 мол.% 5-нф подвергнуты фракционированию. Каждый образец разделен на пять фракций. Все фракции в пределах ошибки анализа азота по составу одинаковы.

Фракции 2 и 3 продукта реакции, полученного из исходной смеси с содержанием 80 мол.% 5-нф, подвергнуты масс-спектрометрическому анализу. Согласно этим данным, эти фракции состоят из двух компонентов с молекулярной массой 400 и 377. Молекулярная масса 400 соответствует 2,4-ди(5'-нитро-2'-фурил)-6-метил-6-фенил-1,3-диоксану (I), а 377 соответствует 2,4-диметил-2,4-дифенил-6-(5'-нитро-2'-фурил)-тетрагидропирану (II).



Согласно этим данным, в случае взаимодействия 5-нф с α -метилстиролом в основном протекает реакция Припса [5], а не сополимеризация, но в данном случае, кроме производного диоксана, образуется замещенный тетрагидропиран. Образование смеси этих соединений подтверждается данными ИК, ПМР [6] и масс-спектрологии.

Таблица

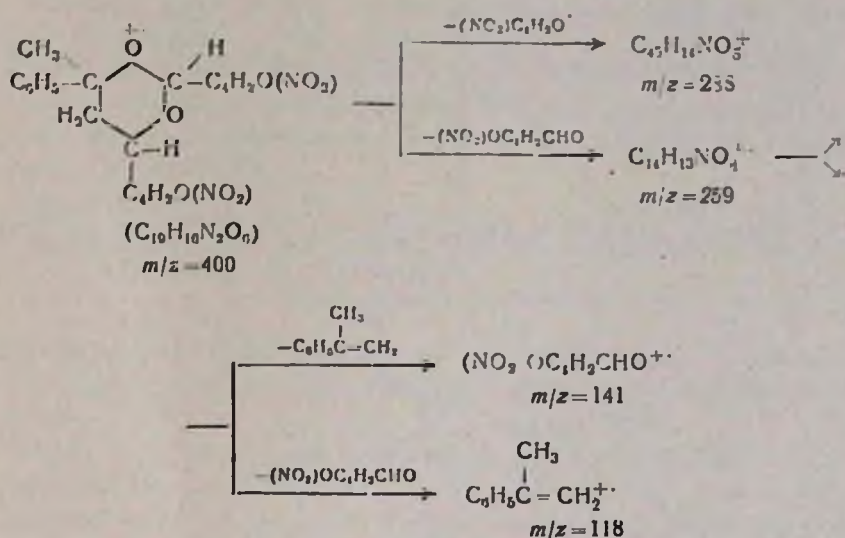
Реакция 5-нф с α -метилстиролом в хлорбензоле (1 м.л)
под действием ЭФВ (0,5 мол. %)

Кол-во молей 5-нф в исх. смеси $\cdot 10^2$	Мол. доля 5-нф в исх. смеси (M_2)	Температура реакции, °C	Выход продукта реакции		% N в продукте реакции		Мол. доля 5-нф в продукте реакции (m_2)	[η] в бензоле при 25°
			г	%				
0,18	0,133	0	0,62	31	1,11	1,12	0,10	—
0,35	0,28	0	0,52	33	1,32	1,30	0,12	0,031
0,47	0,33	0	0,10	6,5	2,6	3,48	0,27	—
0,74	0,63	0	1,33	21	4,78	4,88	0,44	—
0,87	0,741	0	0,41	27	5,91	5,81	0,55	0,130
0,18	0,14	-25	1,01	65	0,95	0,87	0,08	—
0,31	0,25	-25	0,93	60	2,34	1,90	0,15	0,040
0,47	0,33	-25	1,74	48	3,11	2,6	0,27	—
0,73	0,63	-25	0,45	29	4,8	4,16	0,40	—
0,87	0,78	-25	0,07	4,6	5,40	—	0,50	—
0,80	0,70	+25	1,80	53,3	6,05	6,15	0,57	—
1,007	0,90	+25	0,33	21,3	6,6	6,8	0,63	—

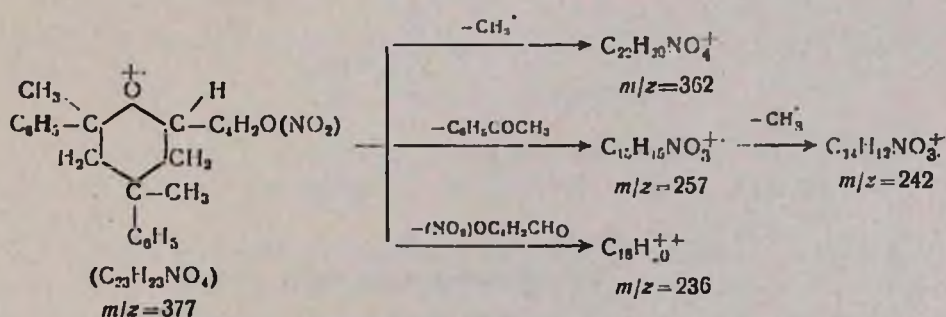
В ПМР спектрах соединений, содержащих 63 и 41 мол. % 5 нф, в $CDCl_3$ имеется сдвиг (δ , м. д.) протонов C_6H_5 6,8—7,6 (м); C_1H_2 (H) (NO₂) 6,5 (д); 6,75 (д); J=3,8 Гц, 6,2 (с); ОСО 5,7 (с); ОС—CH₂ 4,7—5,5 (м); CH₂ 2,0—3,7 неразрешенный мультиплет; CH₃ 0,6 (с); 1,0 (с), 1,2 (с); 1,6 (с); 1,8 (с).

В веществе, содержащем 5-нф по анализу азота 63 мол.%, а по данным интенсивности поглощений протонов 57 мол.%, согласно интенсивности сдвигов протонов 5,7 м. д. и 4,70—5 м. д., содержащее соединение I составляет 70 мол.%. В веществе, содержащем 5-нф по анализу азота 41 мол.%, а по ПМР 44 мол.%, содержится соединение 1,28 мол.%.
 В ИК спектрах имеются поглощения C—H C₆H₅ при 3020, CH C₆H₅—при 3200, ароматического кольца—при 1580—1600, 1450—1500, 820, 975, NO₂—при 1355 и 1530, C—O—C—при 1020 и 1120, алифатической C—H—при 2850—2950, 1455, 1380 см⁻¹ [6].

В случае соединения I фрагментация, вероятно, протекает первоначально следующим образом [7].

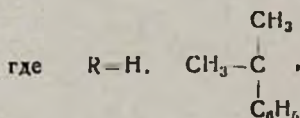
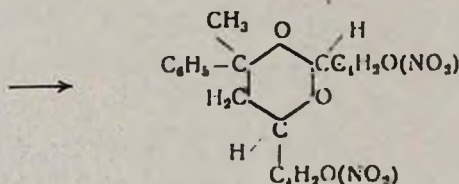
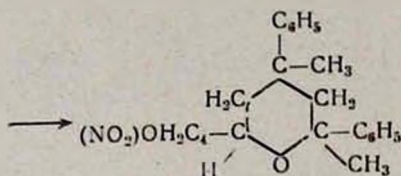
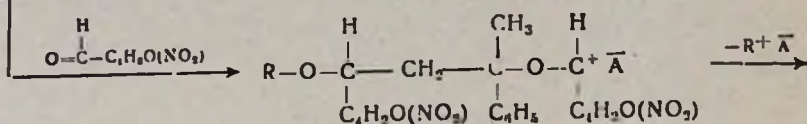
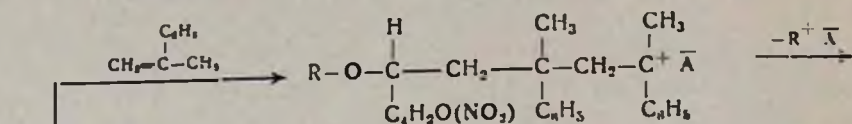
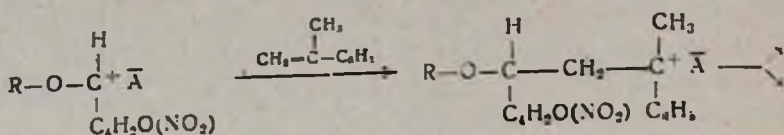
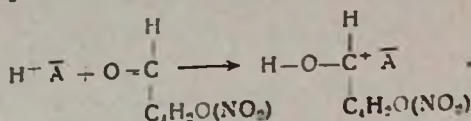
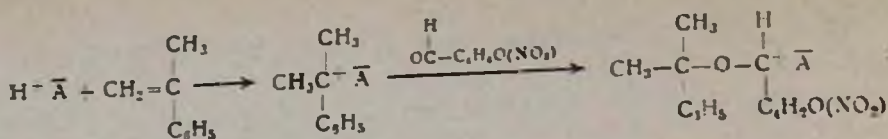


Распад соединения II, вероятно, протекает так:



Образование соединений I и II, вероятно, протекает по нижеприведенной схеме.

Конформация полученных соединений способствует протеканию реакции Принса, поскольку в случае сополимеризации 5-нф со стиролом в основном протекает реакция сополимеризации.



Экспериментальная часть

α -Метилстирол синтезирован из диметилфенилкарбинола [8] перегонкой под вакуумом в присутствии малых количеств иода [9]. Сырой α -метилстирол, кипящий при 62—64°/15 мм, несколько раз промыт дистиллированной водой, высушен сначала безводным хлористым кальцием, затем обезвоженным при 160°/15 мм сульфатом кальция и несколько раз подвергнут в атмосфере азота фракционной перегонке (т. кип. 64°/15 мм).

5-Нитрофурфол получен по [10] и очищен двукратной перегонкой под вакуумом в атмосфере азота (т. кип. 127—128°/5 мм).

Очистка хлорбензола проведена по методу Мак-Алпина и Смайса [2].

Реакция 5-нф с α -метилстиролом проведена в ампулах в атмосфере азота. При температуре реакции к исходной смеси добавлен хлорбензольный раствор ЭФБ (0,5 мол. % на сумму количества молей мономеров). Реакция остановлена добавлением этанольного раствора аммиака (5 молей аммиака на 1 моль ЭФБ). Продукты реакции перекристаллены дважды из ацетона водным этанолом (66,7 об. %) и высушены в вакуум сушильном шкафу при 50°/5 мм.

Фракционирование продукта реакции проведено при комнатной температуре методом дробного осаждения из раствора ацетона водным этанолом (66,7 об. %). Составы полученных продуктов рассчитаны по содержанию азота, определенному по методу Дюма.

ПМР спектр снят на приборе «Hitachi Perkin», Elmer 60 МГц в дейтерированном хлороформе, эталон—ТМС. Молекулярные массы определены методом эбулиоскопии в ацетоне. Масс-спектры сняты на спектрометре «МХ-1320».

5-ՆԻՏՐՈՖՈՐՖՈՐՈՒԼԻ ԵՎ α -ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒԼԻ ՓՈԽԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Զ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ Ե Ռ. Մ. ԲԵԳԻՆՅԱՆ

Հետազոտվել է 5-նիտրոֆուրֆուրոլի և α -մեթիլստիրոլի փոխազդեցությունը —25, 0 և 25°С-ում, քլորբենզոլում, բորի ֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ:

Կտնված է, որ ռեակցիայի վերջնանյութի բաղադրության վրա չկա ջերմաստիճանի ուժեղ ազդեցություն և 5-նիտրոֆուրֆուրոլի գերակշռության դեպքում հիմնականում ստացվում են Պրինսի ռեակցիայի արգասիքներ՝ 2,4-դի (5'-նիտրո-2'-ֆուրիլ)-6-մեթիլ-6-ֆենիլ-1,3-դիօքսան և 2,4-դիմեթիլ-2,4-դիֆենիլ-6-(5'-նիտրո-2'-ֆուրիլ) տետրահիդրոպիրան:

THE REACTION OF 5-NITROFURFUROL WITH α -METHYLSTYRENE

A. H. DURGANYAN and R. M. BEGINIAN

The reaction of 5-nitrofurfurol with α -methylstyrene under the action of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in chlorobenzene solutions at —25, 0 and 25°C has been studied.

An absence of strong influence of temperature changes on the composition of the products has been found. It has been shown that in the case of 5-nitrofurfurol's excess the products of Prins' reaction: 2,4-di (5'-nitro-2'-furyl)-6-methyl-6-phenyl-1,3-dioxane and 2,4-dimethyl-2,4-diphenyl 6-(5'-nitro-2'-furyl)-tetrahydropyran are mainly formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н., Киракосян З. А., Саркисян Г. С. — ВМС, 1968, т. А10, № 2, с. 303.

2. *Kapitake T., Yamaguchi K., Aso Ch.* — *Macromolek. Chem.*, 1978, v. 172, p. 65.
3. *Дургарян А. А., Бегилян Р. М.* — *Арм. хим. ж.*, 1984, т. 37, № 9, с. 572.
4. *Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н., Григорян А. С.* — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 8, с. 509.
5. *В. И. Исмаилянц Т. Г. Хаимова, В. Р. Меликян, С. В. Покровская* — *Усп. хим.*, 1968, т. 37, вып. 1, с. 61.
6. *Arundale E., Mileski L. A.* — *Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 5, № 1, p. 505.
7. *Бранд Дж., Эддингтон Г.* — *Применение спектроскопии в органической химии*. М., Мир, 1967, с. 127.
8. *Вольфсон Н. С., Заикин В. Г., Микан А. И.* — *Масс-спектрометрия органических соединений*. М., Химия, 1986, с. 88.
9. *Прыкишиков Н. Д.* — *Практикум по органической химии*. М., Гос. хим. издат., 1956, с. 170.
10. *Юрьев Ю. К.* — *Практические работы по органической химии*. Изд. МГУ, вып. I и II, 1961, с. 251.
11. *Гинзбург О. Ф., Петрова А. А.* — *Лабораторные работы по органической химии*. М., Высшая школа, 3-е изд. 1974, с. 94.
12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э.* — *Органические растворители*. М., ИЛ, 1958, с. 387.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 472—476 (1991 г.)

УДК 541.64+615.33

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНОЙ САМОКЛЕЮЩЕЙСЯ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЛИНКОМИЦИН

А. В. ГАЗАРЯН, О. П. СОЦКИЙ, К. М. КОЧАРЯН, Г. А. ОВЕЯН,
Л. В. СУКИАСЯН, Ф. А. САРКИСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Ш. А. КАЗАРЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

Поступило 28 II 1991

Разработана технология получения двухслойной самоклеющейся пленки, содержащей линкомицин в количестве 51,2—56,2 мкг/см^2 . Изучение динамики выхода линкомицина в дистиллированную воду показало, что основная часть линкомицина мигрирует в воду в течение первых трех суток инкубации. Выделившееся количество линкомицина не превышает терапевтическую дозу. Установлено, что водные вытяжки из пленок не обладают гемолитическим действием.

Пленки обладают удовлетворительными санитарно-химическими свойствами и могут найти применение в практической медицине.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами была разработана технология получения двухслойной самоклеющейся пленки, включающей гидрофобный и гидрофильный слои, которые при контакте с влажной поверхностью живой ткани приклеиваются к поврежденным участкам органов [1]. Состав гидрофильного слоя пленки позволяет в зависимости от цели включать ряд лекарственных веществ. Последние, ковалентно или адсорбционно связываясь с полимерной матрицей гидрофильного слоя, медленно мигрируют в окружающую среду, создают высокий местный терапевтический уровень лекарственного вещества [2].

Начиная с 1978 г. эта пленка под названием «Диплен» без наличия в ней лекарственных веществ успешно применялась в клиниче-