

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւրիս**

Վ. Վ. Դուրբով, Ա. Լ. Սամվելյան, Ա. Ֆ. Լուկավիկով, Պ. Ի. Լիկին—Օրսիդացրած ատակախիկ պրոպիլենի մեջ հիդրօգերօքսիդային խմբերի բայքայման մասին 311

**Անօրգանական և անալիսիկ բիւրիս**

Դ. Ս. Գայրակյան, Մ. Վ. Դուրբիկյան—Ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու իոնափոխանակային մեթոդ: Հաղորդում II: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից KY-2 կատոնիտով թիոմիդանյութի ներկայութեամբ . . . . . 321

Վ. Մ. Քառայան, Փ. Մ. Աստամյան—Սելենի և թելուրի հարակից նստեցումը երկաթի հիդրօքսիդով: Հաղորդում II: Թելուրի հարակից նստեցումը . . . . . 329

**Օրգանական բիւրիս**

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XXXIII: 1-Քլոր-2-մեթօքսիմեթիլհեպտադիեն-2,3-ի և 1-քլոր-5-մեթօքսիպենտադիեն-2,3-ի սինթեզը և փոխարկումները . . . . . 337

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Վարդապետյան, Ծ. Հ. Բաղանյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XXXIV: Տեղակալված բենզոլի օդակ պարունակող վինիլացետիլենային միացութունների հիդրատացումը . . . . . 347

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամադորձյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XXXV: 2,2-Դիմեթիլ-4-էթիլնիլտետրահիդրօպիրան-4-ոլի մի քանի վոխարկումները . . . . . 353

Ա. Լ. Մեջոյան, Ն. Ա. Բարիլյան, Հ. Հ. Գամբուրյան—Հետազոտութուններ երկհիմն կարբոնաթթուների բնագավառում: Հաղորդում XXV: Գիակիլամիդասաթաթթվի գիակիլամիդանէթիլէսթերներ . . . . . 363

Հ. Լ. Մեջոյան, Է. Ս. Բաղդասարյան—Հետազոտութուններ տեղակալված բացաթաթթուների ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XXIV: պ-Ալկօքսիբենզիլֆենիլքացաթաթթուների մի քանի գիակիլամիդանալկիլէսթերներ . . . . . 371

Ա. Վ. Մելիքյան, Ա. Ա. Կոզոզովսկայա, Ա. Գ. Թերզյան, Կ. Տ. Փաղևսյան—Ինդոլի ածանցյալներ: Հաղորդում IX: α,β-Դիմեթիլտրիպտամիդը և նրա 5-մեթօքսիածանցյալը . . . . . 379

Ս. Գ. Աղբալյան, Ա. Հ. Նշանյան, Յ. Տ. Նսայան—Թիոգիկարբոնաթթուների հիդրազիդներ . . . . . 385

Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան, Տ. Ն. Վասիլևա, Լ. Կ. Ժուրուլի, Ս. Կ. Կարպոզյան—Հետազոտութուններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XXXVII: Մի քանի թիոսեմիկարբոններ և սեմիկարբոնոններ սրպես հնարավոր հակապլազմատային նյութեր . . . . . 391

Ս. Գ. Աղբալյան, Ա. Հ. Նշանյան, Լ. Ա. Ներսիսյան—Նիտրիլումի աղերի կիրառումը 3,4-դիհիդրօրիդոթիենոլիներին շարքի շնչազեցած միացութունների սինթեզում . . . . . 399

Նամակ խմբազուգումներ . . . . . 405

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

- В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковников, П. И. Левик*—О разложении гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене . . . . . 311

## Неорганическая и аналитическая химия

- Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян*—Ионообменный метод отделения рения от молибдена. Сообщение II. Отделение рения от молибдена на катионите КУ-2 в присутствии тиомочевины . . . . . 321
- В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян*—Соосаждение малых количеств селена и теллура с гидроокисью железа. Сообщение II. Соосаждение теллура . . . . . 329

## Органическая химия

- С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXXIII. Синтез и превращения 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена 2,3 и 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 . . . . . 337
- С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадамян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXXIV. Гидратация винилацетиленовых соединений, содержащих замещенное бензольное ядро . . . . . 347
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXXV. Некоторые превращения 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола . . . . . 353
- А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, А. А. Гамбурян*—Исследования в области произвольных двусосновых карбоновых кислот. Сообщение XXV. Диалкиламиноэтиловые эфиры диалкилсукцинамидных кислот . . . . . 363
- О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян*—Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XXIV. Диалкиламиноалкиловые эфиры *p*-алкоксибензилфенилуксусных кислот . . . . . 371
- А. В. Мхитарян, А. А. Когодовская, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян*—Производные индола. Сообщение IX.  $\alpha,\beta$ -Диметилтриптамин и его 5-метоксипроизводное . . . . . 379
- С. Г. Агбалаян, А. О. Ншанян, Г. Т. Есян*—Гидразиды тиодикарбоновых кислот . . . . . 385
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Т. Н. Васильева, Л. Д. Журлуи, С. Г. Карагезян*—Исследования в области производных фурана. Сообщение XXVIII. Некоторые тиосемикарбазоны и семикарбазоны ряда фурана как возможные противотуберкулезные средства . . . . . 391
- С. Г. Агбалаян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян*—Применение солей нитриля в синтезе ненасыщенных соединений ряда 3,4-дигидроизохинолина . . . . . 399
- Письмо в редакцию . . . . . 405

В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковников, П. И. Левин

## О разложении гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене

В развившейся цепной реакции окисления твердого полимера основным источником свободных радикалов, ведущих цепь окисления, являются гидроперекисные группы; поэтому исследование кинетики и механизма термического разложения гидроперекисных групп особенно важно для понимания механизма окисления полипропилена в целом и эффективной защиты его от окислительной деструкции.

В настоящее время эффективное ингибирование окислительных процессов предусматривает не только замену активных радикалов на стабильные ингибиторные радикалы, но и устранение самого источника активных радикалов, т. е. гидроперекисных групп, путем добавления особого типа антиоксидантов—так называемых разрушителей перекисей [1]. В связи с этим возникает необходимость систематического исследования механизма взаимодействия антиоксидантов различных классов с гидроперекисями.

В литературе отсутствуют данные, посвященные исследованию термического разложения гидроперекисных групп в окисленных полимерных материалах, за исключением работы [2], где изучена формальная кинетика образования и разложения перекисей при окислении атактического полипропилена на воздухе в интервале температур от 90 до 120°C.

В нашей работе сделана попытка более углубленного исследования кинетики и механизма термического разложения гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене, а также их взаимодействия с дифениламинном.

### Методика эксперимента

Для работы был использован атактический полипропилен, полученный путем полимеризации пропилена на комплексном катализаторе Циглера. Этот полимер затем очищался многократным переосаждением из бензольного раствора метанолом. Полученный таким образом исходный полипропилен содержал не более  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг перекисных групп.

Дифениламин квалификации ЧДА, использованный в работе, дополнительно очищался повторной перекристаллизацией из спирта.

Окисленный полипропилен приготавливался путем окисления в пленке молекулярным кислородом при атмосферном давлении. Для

окисления полимер наносился тонким слоем (толщиной не более 0,2 мм) на стеклянный цилиндр, который помещался в струю кислорода при определенной температуре. Окисление полипропилена проводилось до накопления необходимой концентрации гидроперекисных групп в соответствии с предварительно снятыми кинетическими кривыми, представленными на рисунке 1. Температура окисления в большинстве случаев была 110°, так как при 120° полипропилен уже размягчался и начинал стекать с цилиндра.

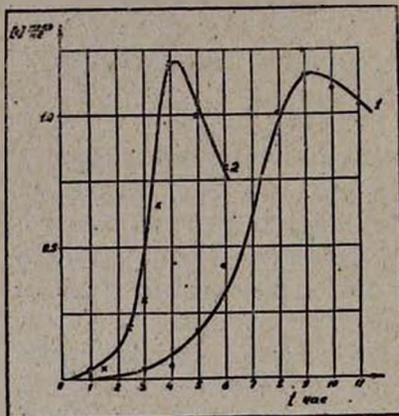


Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекисных групп в процессе окисления атактического полипропилена. Температура: 1—110°, 2—120°.

Содержание гидроперекисных групп в пробах окисленного полипропилена определяли с помощью модифицированного йодометрического метода. Для этого проба (пленка полимера) растворялась в 10 мл бензола и вводилась в колбу для титрования, содержащую 20 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты в бензоле и 0,6 г карбоната калия, после чего в колбу добавлялось 2 мл насыщенного раствора йодистого калия в метаноле.

Смесь выдерживалась 1 час в темноте при комнатной температуре (за это время реакция йодистого калия с гидроперекисными группами протекает количественно), и выделившийся йод титровался 0,01н. раствором тиосульфата натрия.

Специальными опытами было проверено, что дифениламин и продукты его взаимодействия с гидроперекисными не вносят значительной ошибки в количественное определение гидроперекисных групп.

Разложение гидроперекисных групп проводилось в запаянных ампулах при  $70-120^{\circ} \pm 0,1$  в атмосфере азота. При этом раствор окисленного полимера в бензоле соответственно с добавкой или без добавки определенного количества дифениламина (в зависимости от проводимого опыта) пипетировался в ампулы, затем замораживался, и растворитель отгонялся в вакууме при температуре плавления раствора. После отгонки бензола ампулы, содержащие пленку полимера, запаивались.

Определение воды, образовавшейся в ходе разложения гидроперекисных групп, производилось с помощью хроматографа. Для этого вода из реактора перемораживалась при температуре жидкого азота в ловушку с карбидом кальция, где количественно реагировала с образованием ацетилена. Количество выделившегося в каждом отдельном опыте ацетилена определялось методом газовой хроматографии на окиси алюминия.

## Результаты опытов

Кинетические кривые термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене при разных температурах представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, кривые удалось спрямить в координатах обратная концентрация—время. Из наклона

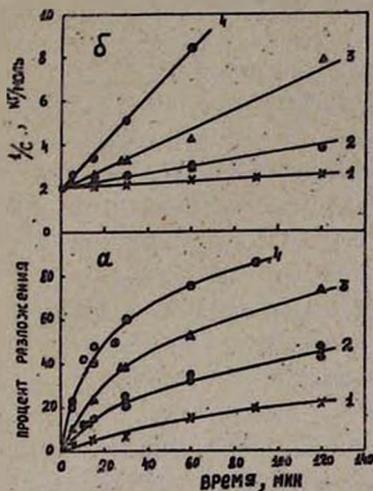


Рис. 2. Кинетические кривые термического разложения гидроперекисных групп: а) зависимость процента разложения от времени реакции; б) зависимость обратной концентрации от времени реакции. Температура: 1—90°; 2—100°; 3—110°; 4—120°.

ся уравнением  $K = 4,7 \cdot 10^{13} \exp(-27700/RT) \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Значение энергии активации 27,7 ккал согласуется с величиной 27,0 ккал, полученной в работе [2].

Возможность спрямления кинетических кривых в координатах обратная концентрация—время формально свидетельствовала о том, что разложение в данных условиях протекает как реакция второго порядка. Такой вывод и был сделан в работе [2]. Дальнейшие опыты показали, что начальная скорость разложения гидроперекисных групп линейно зависит от начальной концентрации последних. Это подтверждается данными таблицы 1, где приведена кинетика разложения при 120° и разных начальных концентрациях гидроперекисных групп.

Как видно из таблицы, процент разложения не зависит от начальной концентрации в широком интервале концентраций, а как известно, это свойство присуще реакциям первого порядка. В то же время графическое дифференцирование кинетической кривой разложения гидроперекисных групп при 120° показало, что скорость разложения, как это видно из рисунка 4, прямо пропорциональна второй степени

прямых были найдены константы скорости разложения. Температурная зависимость констант представлена графически на рисунке 3 в координатах  $\lg K$  и  $1/T$ . Аналитически эта зависимость выражает-

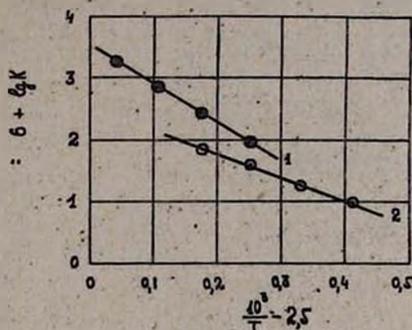


Рис. 3. Температурная зависимость констант скоростей термического разложения гидроперекисных групп и разложения в присутствии дифениламина: 1—термическое разложение; 2—разложение в присутствии дифениламина.

текущей концентрации гидроперекисных групп, что вновь свидетельствует в пользу реакции второго порядка.

Таким образом, исследованная реакция термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене обладает характерными свойствами как реакции первого, так и реакции второго порядков.

Учитывая наш способ приготовления образцов окисленного полипропилена, необходимо отметить, что результаты, помещенные в таблице 1, могут быть правильны только в том случае, если кинетика разложения не зависит от глубины окисления полипропилена, что совершенно невозможно в случае цепного разложения гидроперекисных групп.

В работе [2] было показано, что кинетика разложения гидроперекисных групп действительно не зависит от глубины окисления полипропилена. Это значит, что независимо от того, получен ли исходный окисленный полипропилен путем окисления до определенной концен-



Рис. 4. Зависимость скорости термического разложения гидроперекисных групп от их текущей концентрации.

Таблица 1

Кинетика термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене при 120° и разных начальных концентрациях

	Время, минуты	Начальная концентрация гидроперекисных групп, моль/кг				
		0,50	0,18	0,092	0,10*	0,0074
	0	0	0	0	0	0
	3	—	—	—	23,0	24,0
	5	22,7	22,5	20,5	—	26,0
процент разложения	10	—	46,5	24,0	47,0	46,0
	15	45,5	—	49,0	55,0	50,0
	30	60,8	66,7	67,0	56,0	56,0
	60	76,2	84,0	79,0	68,0	65,0
	70	—	89,0	—	—	—
	90	86,1	—	—	—	—

\* Этот образец в отличие от остальных был приготовлен из окисленного полипропилена с концентрацией гидроперекисных групп 0,50 моль/кг путем разбавления его неокисленным полимером.

трации гидроперекисных групп или путем разбавления окисленного полимера с большой концентрацией гидроперекисных групп неокис-

ленным полимером, кинетика разложения должна быть одна и та же. Данные таблицы подтверждают такой вывод.

Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп окисленного полипропилена при  $90^\circ$  и начальной концентрации 0,50 моль/кг в присутствии добавок дифениламина приведены на рисунке 5. Из рисунка ясно, что присутствие дифениламина ускоряет разложение гидроперекисных групп, т. е. дифениламин взаимодействует с ними.

Из начальных участков кривых рисунка 5 можно было найти начальные скорости разложения гидроперекисных групп при различных начальных концентрациях дифениламина. Результаты этих вычислений в виде графической зависимости начальной скорости разложения гидроперекисных групп от начальной концентрации дифениламина представлены на рисунке 6. Из рисунка следует, что начальная скорость разложения линейно зависит от концентрации дифениламина. Аналитически эта зависимость

выражается уравнением  $W = 1,3 \cdot 10^{-3} + 1,2^{-3} [(C_6H_5)_2NH]$  моль/кг·мин.

Анализа уравнения показывает, что термическое разложение гидроперекисных групп и разложение по реакции с дифениламином протекают при  $90^\circ$  с соизмеримыми скоростями, причем в случае одинаковых концентраций дифениламина и гидроперекисных групп скорость термического разложения в два раза больше.

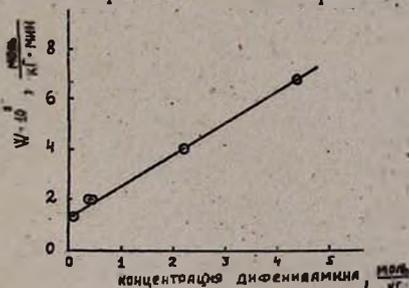


Рис. 6. Зависимость начальной скорости разложения гидроперекисных групп от начальной концентрации дифениламина.

выражается уравнением  $W = 1,3 \cdot 10^{-3} + 1,2^{-3} [(C_6H_5)_2NH]$  моль/кг·мин. С этой целью нами была исследована кинетика реакции взаимодействия дифениламина с гидроперекисными группами при температурах  $70-100^\circ$  и начальных концентрациях гидроперекисных групп и дифениламина 0,42 и 5,0 моль/кг соответственно. Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 7. Из рисунка видно, что эти кривые удалось спрямить в координатах  $\lg \frac{C_0}{C_t}$  — время, что свидетельствовало о первом порядке исследованной реакции относительно

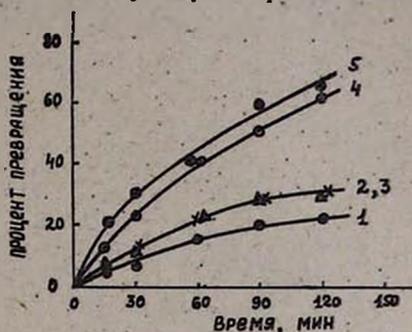


Рис. 5. Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп в присутствии дифениламина. Концентрация дифениламина в моль/кг: 1—0,070; 2—0,37; 3—0,44; 4—2,2; 5—4,4.

концентрации гидроперекисных групп. Из наклона прямых рисунка 7 (б) можно было найти константы скорости разложения гидроперекисных групп при разных температурах. Температурная зависимость константы скорости в виде графической зависимости  $\lg K$  от  $1/T$  приведена на рисунке 3. Эта зависимость описывается следующим уравнением:  $K=1,38 \cdot 10^6 \exp(-17500/RT)$  кг·моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>.

Установление только порядка реакции взаимодействия гидроперекисных групп с дифениламином было недостаточно для выводов относительно механизма реакции; с целью детализации его нами были проведены дополнительные опыты.

При разложении гидроперекисных групп в присутствии дифениламина, так же как при термическом разложении, образуется значительное количество воды. Данные по изучению кинетики накопления воды, образующейся в реакции взаимодействия дифениламина с гидроперекисными группами, приведены на рисунке 8. Из рисунка следует, что в пределах ошибки опыта на одну разрушающуюся гидроперекисную группу выделяется одна молекула воды.

Реакция была исследована также с помощью метода электронного парамагнитного резонанса. При этом оказалось, что в результате реакции уже при 20° образуется кинетически стабильный радикал дифенилазотокись, спектр и механизм образования которого из дифениламина расшифровывался в работах [3—4].

### Обсуждение результатов

Согласно данным Натта [6], при окислении атактического полипропилена преимущественно образуются гидроперекиси, но не перекисные группы; поэтому можно считать, что в образцах нашего окисленного полипропилена присутствовали исключительно гидроперекисные группы.

Экспериментальные данные относительно термического разложения гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене, полученные нами, несколько противоречивы на первый взгляд. Однако это противоречие исчезает, если предположить, что акт термического разложения гидроперекисных групп состоит во взаимодействии двух соседних гидроперекисных групп одной и той же макромолекулы. В этом случае процесс разложения гидроперекисных

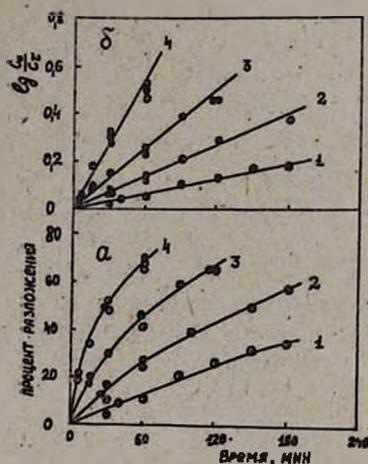


Рис. 7. Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп при начальных концентрациях гидроперекисных групп и дифениламина, соответственно равных 0,42 и 5,0 моль/кг: а) зависимость процента разложения от времени реакции; б) зависимость  $\lg C_0/C_t$  от времени реакции. Температура: 1—70°; 2—80°; 3—90°; 4—100°.

групп должен протекать аналогично процессу десорбции неподвижно закрепленных на поверхности хемисорбированных атомов, объединяющихся при десорбции в двухатомную молекулу. Скорость десорбции в таком случае описывается уравнением Трепнелла, принимающим форму уравнения второго порядка в случае полностью заполненной поверхности [7]. Цепочку макромолекулы можно считать одномерной поверхностью. В случае такого внутримолекулярного механизма разложения гидроперекисных групп скорость реакции должна быть второго порядка относительно текущей концентрации гидроперекисных групп и в то же время должна линейно зависеть от начального количества этих групп, точнее от величины занимаемой гидроперекисными группами одномерной поверхности.

Необходимым условием возможности такого механизма разложения гидроперекисных групп является возможность образования соседних групп при окислении полипропилена. Наиболее вероятным механизмом образования соседних гидроперекисных групп в большом количестве может быть внутримолекулярный механизм окисления. Такой механизм окисления замещенных углеводов с длинной цепочкой углеродных атомов не является редкостью [8]. Более того, Раств [8], исследуя окисление молекулярным кислородом ряда изомерных диметилалканов в жидкой фазе при 115–120°, установил, что в случае  $\beta$ -расположения третичных углеродных атомов в молекуле углеводорода по отношению друг к другу гидроперекисные группы с выходом 89,0% преимущественно образуются по внутримолекулярному механизму. При окислении твердого полипропилена, подвижность макромолекул которого весьма ограничена, вероятность внутримолекулярного механизма окисления должна быть достаточно большой.

Процесс термического разложения гидроперекисей часто сопровождается последующим цепным механизмом разложения [9]. Однако в случае термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене доля цепного распада, видимо, невелика, так как изменение состава продуктов окисления по ходу окисления не приводит к уменьшению константы скорости разложения. Кроме того, высокий порядок реакции относительно концентрации гидроперекисных групп и большая энергия активации—27,7 ккал лучше согласуются с данными относительно чисто бимолекулярного разложения гидроперекисных групп [10].

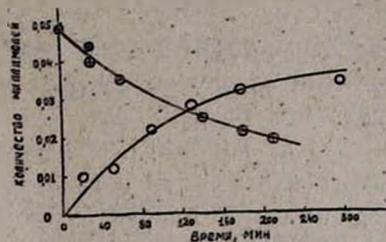


Рис. 8. Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп и выделения воды в реакции взаимодействия с дифениламинном при начальных концентрациях гидроперекисных групп и дифениламина, соответственно равных 0,50 и 4,4 моль/кг.

Полученный комплекс экспериментальных данных относительно реакции взаимодействия гидроперекисных групп с дифениламином в окисленном полипропилене довольно убедительно свидетельствует в пользу следующего механизма реакции:  $\text{ROOH} + \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{RO} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . При этом радикал дифенилоксись азота может получаться при реакции радикала  $\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  с перекисным радикалом  $\text{ROO}\cdot + \cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{RO} + \cdot\text{ON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , как это предполагается в работе Томаса [4]. Радикал  $\text{ROO}\cdot$  всегда должен присутствовать в реакционной системе за счет внутримолекулярной реакции термического разложения гидроперекисных групп.

При наблюдаемой соизмеримости констант скоростей термического разложения и разложения в присутствии дифениламина обращает на себя внимание сильное различие в энергиях активации и предэкспоненциальных множителях констант скоростей этих реакций. Разница в энергии активации на 10,2 ккал вполне согласуется с тем, что энергия связи  $\text{N}-\text{H}$  в дифениламинe много меньше энергии связи  $\text{O}-\text{H}$  в гидроперекисной группе. Разница же в предэкспоненциальных множителях на шесть порядков слишком значительна. Может быть такое большое отличие связано как раз с тем, что реакция термического разложения гидроперекисных групп протекает внутримолекулярно, так что специфика реакций в твердой фазе не сказывается на этой реакции, а реакция взаимодействия с дифениламином протекает межмолекулярно в твердой фазе, чем и объясняется такая маленькая величина предэкспоненциального множителя в константе скорости этой реакции.

### В ы в о д ы

1. Исследованы кинетика и механизм разложения гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене в отсутствие и в присутствии дифениламина. Найдены выражения для констант скоростей этих двух процессов.

2. Сделано предположение, что термическое разложение гидроперекисных групп в отсутствие дифениламина происходит по внутримолекулярной реакции двух гидроперекисных групп с отщеплением одной молекулы воды.

3. Установлено, что дифениламин разрушает гидроперекисные группы в окисленном полипропилене путем непосредственного взаимодействия с ними. Наиболее вероятно, что дифениламин взаимодействует с гидроперекисными группами по бимолекулярной реакции с отщеплением одной молекулы воды и образованием двух радикалов.

4. Несмотря на существенное различие в энергиях активации двух исследованных реакций, константы скоростей этих реакций соизмеримы в изученном интервале температур за счет очень малой величины предэкспоненциального множителя в константе скорости реакции взаимодействия дифениламина с гидроперекисными группами.

Вероятно, этим объясняется слабая активность дифениламина как разрушителя гидроперекисей.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступило 15 VI 1962

Վ. Վ. Դուրդուով, Ս. Լ. Սամվելյան, Ս. Ֆ. Լուկովիչով, Պ. Ի. Լևին

## ՕՔՍԻԴԱՑՐԱԾ ԱՏԱԿՏԻԿ ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՄԵՋ ՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պինդ պոլիմերի օքսիդացման զարգացած շղթայական ռեակցիայում օքսիդացման շղթան տանող ազատ ռադիկալների հիմնական աղբյուրը հիդրոգերօքսիդային խմբերն են, այդ պատճառով էլ հիդրոգերօքսիդային խմբերի քայքայման կինետիկայի ու մեխանիզմի ուսումնասիրությունն առանձնապես կարևոր է պրոպիլենի օքսիդացման մեխանիզմը ամբողջությամբ հասկանալու և այն օքսիդիչ դեստրուկցիայից էֆեկտիվ կերպով պաշտպանելու համար:

Ներկայումս օքսիդիչ պրոցեսների էֆեկտիվ ինհիբիցիոն նախատեսում է ոչ միայն ակտիվ ռադիկալների փոխարինումը կալուն ինհիբիտորային ռադիկալներով, այլև ակտիվ ռադիկալների աղբյուրի իսկ վերացումը, այսինքն, հիդրոգերօքսիդային խմբերի վերացումը հատուկ տեպի հակաօքսիդիչներ, այսպես կոչվող պերօքսիդների քայքայիչներ ավելացնելու միջոցով: Այդ պրոցեսների մեխանիզմը քիչ է ուսումնասիրված, այդ պատճառով էլ հիդրոգերօքսիդների հետ զանազան դասերի հակաօքսիդիչների փոխադարձ ներգործության մեխանիզմի սխեմատիկ ուսումնասիրությունը կարևոր նշանակություն է ստանում:

Ներկա աշխատանքում ջերմության 90—120 °C ինտերվալում ուսումնասիրված են օքսիդացրած ատակտիկ պրոպիլենի մեջ հիդրոգերօքսիդային խմբերի թերմիկ քայքայման կինետիկան ու մեխանիզմը: Հիդրոգերօքսիդային խմբերի կոնցենտրացիան տարածվել է 0,0074-ից մինչև 0,50 մոլ/կգ: Արված է ենթադրություն, որ հիդրոգերօքսիդային խմբերի թերմիկ քայքայումը այդ պայմաններում կատարվում է երկու հիդրոգերօքսիդային խմբերի ներմուծելույն ռեակցիայով, մեկ մոլեկուլ ջրի անջատումով: Գտնված է այդ պրոցեսի արագության հաստատունի համար արտահայտությունը՝  $K = 4,7 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-27700/RT) \text{ կգ/մոլ}^{-1} \text{ վայրկ}^{-1}$

Ջերմության 70—100° ինտերվալում ուսումնասիրված են դիֆենիլամինի ներկայությամբ հիդրոգերօքսիդային խմբերի քայքայման կինետիկան ու մեխանիզմը: Փորձերի մեծ մասում հիդրոգերօքսիդային խմբերի սկզբնական կոնցենտրացիան եղել է 0,50 մոլ/կգ, իսկ դիֆենիլամինի սկզբնական կոնցենտրացիան փոփոխվել է 0,070-ից մինչև 5,0 մոլ/կգ: Պարզված է, որ դիֆենիլամինը քայքայում է հիդրոգերօքսիդային խմբերը՝ նրանց հետ անմիջականորեն փոխներգործության միջոցով: Փորձնական տվյալներից հետևում է, որ փոխներգործության ամենից հավանական մեխանիզմը բիմոլեկուլային

նեակցիան է ջրի մեկ մոլեկուլի անջատումով և երկու ռադիկալների դոլացումով: Դտնված է այդ պրոցեսի արագութիւն հաստատունի համար արտահայտութիւնը՝  $K = 1,4 \cdot 10^9 \cdot \exp(-17500/RT)$  կգ/մոլ $^{-1}$  վայրկ $^{-1}$ :

Ջնայած ուսումնասիրված երկու ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաների միջև եղած էական տարբերութիւնը, այդ ռեակցիաների արագութիւնների հաստատունները համաչափելի են ուսումնասիրված ջերմաստիճանների ինտերվալում ի հաշիվ հիդրոգեորքսիդային խմբերի հետ դիֆինիլամինի փոխներգործութիւն ռեակցիայի արագութիւն հաստատունի մեջ նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկչի շատ փոքր մեծութիւն: Հավանորեն դրանով է բացատրվում դիֆինիլամինի՝ որպես հիդրոգեորքսիդային խմբեր քայքայողի թույլ ակտիվութիւնը:

Աշխատանքում օգտագործված են անալիզի՝ ձևափոխած լողաչափական և քրոմատագրաֆիական մեթոդները, ինչպես և էլեկտրոնային պարամագնիսային ռեզոնանսի մեթոդը: Հողվածում բերված են մեկ աղյուսակ և 8 նկար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. U. Ingold, Chem. Rev. 81, 6, 563 (1961).
2. Э. Манясек, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Высокомолек. соед. 3, 7, 1104 (1961).
3. R. Hoskins, J. Chem. Phys. 25, 788 (1956).
4. G. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 82, 22, 5955 (1960).
5. М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, ОХН 10, 1743 (1961).
6. G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polym. Sci. 34, 127, 685 (1959).
7. B. M. W. Trapnell, Chemisorption, Butterwoth. Sci. Publ., London, 1955, 98.
8. F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc. 79, 4000 (1957).
9. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, 26, 416 (1957).
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.

Д. С. Гайбакян и М. В. Дарбинян

## Ионообменный метод отделения рения от молибдена

Сообщение II. Отделение рения от молибдена на катионите КУ-2  
в присутствии тиомочевины

В последнее время тиомочевина нашла широкое применение в аналитической практике, поскольку является хорошим комплексообразователем, а иногда и удобным восстановителем; в качестве таковых она нашла применение также в области ионообменной хроматографии [1].

При изыскании новых вариантов хроматографического отделения рения от молибдена на катионитах мы основывались на различии свойств тиомочевины по отношению к рению и молибдену в различных средах с целью использования ее в качестве среды.

Для этого вначале изучалась сорбция молибдат- и перренатионов на отечественном катионите КУ-2 в водном растворе в присутствии тиомочевины в зависимости от ее концентрации в статических условиях (рис. 1).

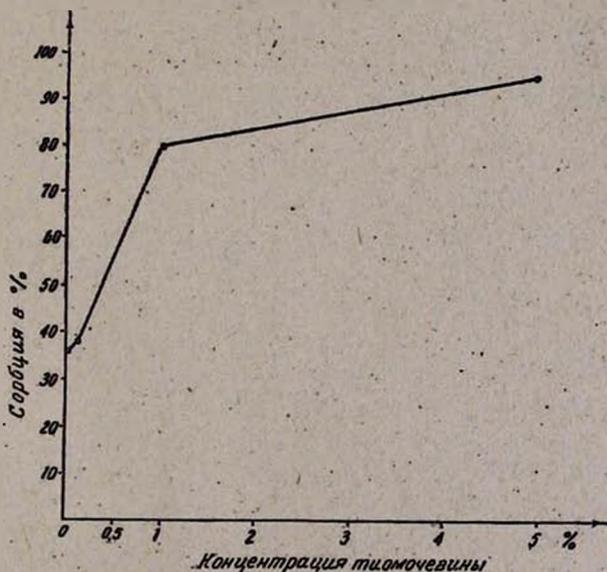


Рис. 1.

Брали 1 г воздушно-сухого катионита КУ-2 с размерами частиц 0,5—1,0 мм в 25 мл воды в присутствии разных концентраций тиомочевины, содержащей 1000 мкг молибдена или рения. Раствор с

ионтом взбалтывали в течение 1 часа (до наступления статического равновесного состояния) и в аликвотной части раствора определяли молибден или рений тиомочевинным методом [2].

Из рисунка 1 видно, что величина сорбции молибдена на катионите КУ-2 (Н-форма) сильно зависит от концентрации тиомочевины: с повышением концентрации от 0,1 до 5% сорбция молибдена увеличивается от 38 до 95%; сорбция же рения в этих же условиях низкая, не выше 6—7%.

Увеличение сорбции молибдена с повышением концентрации тиомочевины, по-видимому, объясняется образованием молибден-тиомочевинного комплексного соединения, которое, вероятно, можно представить в виде  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$ , где  $n=3$  или 4. Не исключена также восстановительная роль тиомочевины. При этом также может образоваться комплекс, в катионную часть которого входит  $\text{Mo (V)}$ ,  $-\text{[MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^+$ .

Была изучена также величина сорбции молибдена и рения на КУ-2 в присутствии тиомочевины в среде различных концентраций минеральных кислот. Для сравнения приведены данные сорбции рения и молибдена в среде соляной кислоты тех же концентраций в отсутствии тиомочевины (табл. 1).

Таблица 1

Сорбция Re и Mo (взято по 1000 мкг) на катионите КУ-2 в среде разных минеральных кислот как в отсутствии, так и в присутствии тиомочевины в статических условиях

№№ пп	Концентрация кислоты $\frac{\text{г-экв}}{\text{л}}$	С о р б ц и я в %							
		в отсутствии тиомочевины		в присутствии 1 %-ной тиомочевины					
		HCl		HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	
		Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re
1	дисстил. вода	36,0	7,2	80,2	6,5	—	—	—	—
2	0,00001	38,7	7,6	89,5	6,2	87,0	6,0	89,6	5,6
3	0,0001	41,2	7,5	90,2	4,5	91,7	5,9	90,0	5,8
4	0,001	55,2	8,0	90,0	4,7	93,5	6,2	90,2	5,7
5	0,005	59,0	7,2	93,0	4,7	93,6	5,9	90,4	5,2
6	0,01	57,7	7,4	93,0	6,5	91,5	6,5	90,7	5,5
7	0,05	50,5	7,2	93,5	7,0	91,2	6,3	92,2	5,7
8	0,10	40,0	7,6	84,0	7,7	86,0	6,2	89,7	5,5
9	0,20	32,2	7,0	76,0	8,0	75,6	6,0	73,0	6,4
10	0,50	23,2	7,5	57,0	9,0	60,0	6,6	56,8	6,8
11	1,00	16,5	7,0	28,0	13,5	37,5	6,5	28,5	8,5
12	2,00	10,0	9,4	18,0	15,2	—	—	—	—
13	3,00	10,7	12,0	15,0	15,9	—	—	—	—
14	4,00	12,7	13,4	13,2	15,7	13,0	12,7	—	—
15	6,00	11,7	14,2	13,8	15,2	14,2	15,4	—	—

Данные таблицы 1 показывают, что в отсутствии тиомочевины с повышением концентрации водородных ионов (в определенных пределах) повышается сорбция молибдена: максимальное значение ее достигается в интервале 0,001—0,005 н. соляной кислоты. При

этом сорбируется  $\approx 60\%$  молибдена. При дальнейшем повышении концентрации водородных ионов сорбция молибдена падает.

В среде 1%-ного раствора тиомочевины с повышением концентрации водородных ионов также повышается сорбция молибдена: в водной среде сорбция равняется 80,2%, а в среде тиомочевины в интервале 0,00001—0,01 н. HCl достигает 93,5%. Такое увеличение сорбции молибдена является следствием сдвига равновесия  $\text{MoO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$  в сторону образования молибденил-катионов ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ), что, по-видимому, способствует процессу комплексобразования. Дальнейшее же повышение концентрации кислоты уменьшает сорбцию молибдена вследствие конкурирующего действия водородных ионов. При 0,2 н. концентрации кислоты в отсутствие тиомочевины сорбируется только 32% молибдена, в то время как в присутствии тиомочевины при той же концентрации кислоты величина сорбции  $\approx 76\%$ , что объясняется сравнительно слабым конкурирующим действием водородных ионов по отношению к тиомочевинному комплексу.

Высокая величина сорбции молибдена на катионите КУ-2 наблюдается также в среде серной и азотной кислот в присутствии тиомочевины.

Что касается рения, то в пределах 2 н. HCl величина его сорбции не превышает 6—7%, выше этой концентрации наблюдается некоторое повышение сорбции ( $\approx 13$ —15%) вследствие сдвига равновесия  $\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ReO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$  в сторону образования катиона  $\text{ReO}_3^+$ . Таким образом, такая большая разность в величине сорбции молибдена и рения в среде слабых концентраций сильных кислот на катионите КУ-2 (Н-форма) обещает возможность количественного отделения рения от молибдена.

С целью исследования оптимальных условий разделения этих элементов нами изучалась сорбция молибдена и рения на этом же катионите в динамических условиях в зависимости от концентрации тиомочевины, кислотности среды, длины колонки и скорости вытекания раствора. Полученные данные приведены в таблицах 2 и 3.

Как видно из таблицы 2, с увеличением концентрации тиомочевины в водной среде сорбция молибдена на катионите КУ-2 увеличивается; при 5%-ном растворе тиомочевины она достигает 98,8%, но все же часть молибдена (1—2%) остается непоглощенной. Можно сказать, что при применении до 3%-ной концентрации раствора тиомочевины небольшая часть рения (0,1—0,4) все же остается на смоле, а при 4%-ной концентрации тиомочевины и выше рений на смоле практически отсутствует. В интервале низких концентраций кислоты (до 0,05 н) в присутствии 1%-ного раствора тиомочевины поглощается до 98,7% молибдена. С увеличением концентрации кислоты сорбция молибдена систематически уменьшается (до 50%), сорбция же рения при этом, наоборот, немного увеличивается (до 2,3%). Это

Таблица 2

Влияние концентрации тиомочевины и кислотности среды на величину сорбции молибдена и рения на КУ-2 (Н-форма) в динамических условиях (колонка  $l=10$  см.  $d=10$  см, скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин)

№ пп	Концентрация раствора тиомочевины в %	Кислотность среды в экв л	Взято в мкг		Поглощено в %	
			Mo	Re	Mo	Re
1	1	водн. среда	1000	1000	89,1	0,4
2	2	"	1000	1000	94,1	0,2
3	3	"	1000	1000	96,7	0,1
4	4	"	1000	1000	97,6	0,0
5	5	"	1000	1000	98,0	0,0
6	1	водн. среда	1000	1000	89,1	0,40
7	1	$1 \cdot 10^{-5}$	1000	1000	96,4	0,30
8	1	$1 \cdot 10^{-3}$	1000	1000	98,7	0,33
9	1	$5 \cdot 10^{-2}$	1000	1000	93,3	0,31
10	1	0,1	1000	1000	96,4	1,10
11	1	1,0	1000	1000	50,0	2,30
12	5	водн. среда	1000	1000	97,0	0,0
13	5	$1 \cdot 10^{-5}$	1000	1000	99,0	0,0
14	5	$1 \cdot 10^{-3}$	1000	1000	99,2	0,0
15	5	$5 \cdot 10^{-2}$	1000	1000	99,2	0,0
16	5	0,1	1000	1000	99,0	0,0
17	5	1,0	1000	1000	98,1	0,0

Таблица 3

Влияние длины колонки на величину сорбции молибдена и рения на КУ-2 (Н-форма) в динамических условиях (скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин)

Концентрация раствора тиомочевины в %	Длина колонки в см	Взято в мкг		Поглощено в %	
		Mo	Re	Mo	Re
5	10	1000	1000	98,0	0,0
5	20	1000	1000	99,0	0,0
5	30	1000	1000	99,5	0,1
5	40	1000	1000	99,9	3,0

говорит о том, что независимо от кислотности среды присутствие недостаточного количества тиомочевины в растворе не обеспечивает возможности количественного протекания реакции комплексообразования и следовательно полного отделения рения от молибдена в динамических условиях. При 5%-ном растворе тиомочевины в водной среде и при кислотности раствора до 0,1 н. величина сорбции молибдена выше 98%, а рений практически количественно переходит в фильтрат.

Несмотря на то, что в слабо-кислотной среде поглощение молибдена выше (99,2%) чем в водной среде (98%), мы все же рекомендуем разделение проводить в водной среде, избегая осложнения про-

цесса в связи с необходимостью регулирования рН среды для достижения количественного поглощения. Для обеспечения полноты сорбции мы увеличивали длину колонки (см. таблицу 3).

Данные таблицы 3 показывают, что с увеличением длины колонки повышается сорбция молибдена; при длине 30 см она достигает 99,5%. Дальнейшее увеличение длины колонки мало выгодно, так как при этом часть рения не вымывается и остается на смоле.

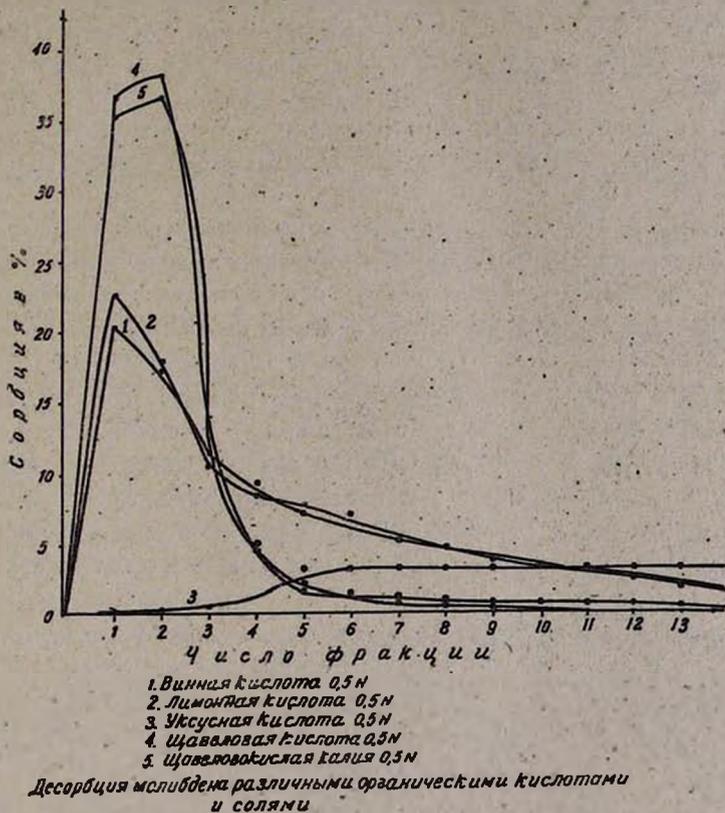


Рис. 2.

Ранее нами [3] были изучены некоторые минеральные кислоты, щелочи и соли в качестве десорбентов для молибдена с катионита КУ-2. С целью изыскания новых десорбентов мы исследовали некоторые органические кислоты и их соли. Десорбент пропускали через катионит с определенной скоростью и в каждых 5 мл фильтрата определяли молибден. Полученные данные выражены графически на рисунке 2.

Оказалось, что наилучшими десорбентами являются щавелевая кислота и ее калиевая соль. Для полной десорбции 1000 мкг молибдена требуется  $\approx 80$ -85 мл их растворов. Такая хорошая десорбция является следствием взаимодействия молибдена с десорбентом с образованием известного [4] комплексного иона с отрицательным

зарядом  $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ . Плохим десорбентом оказалась уксусная кислота.

Для определения рения в молибденитах в литературе известны методы кислотной и щелочной обработки руд. В последнее время широко применяется и метод спекания с окисью кальция, при этом молибден образует труднорастворимый молибдат кальция, а Re (VII) переходит в фильтрат в виде растворимого перрената кальция. В фильтрат переходит также от 400—1000 мкг молибдена (растворимость  $\text{CaMoO}_4$  в воде при этих условиях), который мешает колориметрическому определению рения. Для отделения таких количеств молибдена от рения на основании вышеприведенных исследований мы предлагаем хроматографический метод разделения в присутствии тиомочевины.

1 г сульфидного молибденового концентрата спекали с 3 г окиси кальция в присутствии 0,1—0,2 г перманганата калия при 650—700 °C ≈ 2 часа. Спек выщелачивали водой, фильтровали и объем доводили до 100 мл. К 10 мл фильтрата, содержащего не больше 50 мкг рения и ≈ 100 мкг молибдена, добавляли 12,5 мл 10%-ного раствора тиомочевины и объем раствора доводили до 25 мл. Этот раствор пропускали через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью 2—3 мл/мин. Смолу промывали 2 раза по 10 мл дистиллированной воды и в фильтрате определяли рений тиомочевинным методом. В фильтрате молибден практически не был обнаружен. Методом добавок была подтверждена достоверность результатов опытов (таблица 4).

Таблица 4

Результаты определения рения в сульфидно-молибденовом концентрате после отделения молибдена хроматографическим методом

Взято сульфидно-молибденового концентрата № 1 в г	Добавлено Re в мкг	Обнаружено Re роданидным методом в мкг	Обнаружено Re после хроматограф. отделения Mo в мкг	Относительная ошибка в %
1	—	20,4	20,7	+1,5
1	—	20,0	20,4	-2,0
1	—	20,0	20,1	+0,5
1	10	30,3	30,2	-0,3

### В ы в о д ы

1. Изучена сорбция молибдена и рения на отечественном катионите КУ-2 (Н-форма) в среде тиомочевины в статических условиях. Показано, что присутствие тиомочевины увеличивает сорбцию молибдена: при 5%-ном растворе сорбируется ≈ 95% молибдена. Рений в тиомочевинном растворе имеет ≈ 6—7%-ную сорбцию.

2. Высокая сорбция молибдена, по-видимому, объясняется образованием молибден-тиомочевинного комплексного иона с положительным зарядом  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$ , а также  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^+$  вследствие некоторого восстановительного действия тиомочевины.

3. Установлены оптимальные условия количественного отделения рения от молибдена в динамических условиях: длина колонки 20 см, скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин.

4. Изучена возможность применения некоторых органических кислот (щавелевой, уксусной, винной и лимонной) в качестве десорбентов. Найдено, что из апробированных нами органических кислот наилучшими являются щавелевая кислота и ее калиевая соль. Плохим десорбентом является уксусная кислота.

5. Разработанный метод успешно применен при анализе образца сульфидного молибденового концентрата.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 8 VI 1962

Դ. Ս. Գալբակյան և Մ. Վ. Դաբրիճյան

## ՌԵՆԻՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈՒ

Հաղորդում II: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից: КУ-2 կատիոնիտով բիոմիզանյութի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թիոմիզանյութը լայն տարածում է գտել անալիտիկ շրակտիկայում: Վերջերս նա կիրառվում է նաև իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայում: Ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու նոր վարիանտներ մշակելիս մեր ուշադրությունը գրավեց թիոմիզանյութի առանձնահատուկ վերաբերմունքը ռենիումի և մոլիբդենի նկատմամբ:

Այդ պատճառով էլ մենք ուսումնասիրեցինք նրա՝ որպես միջավայրի գործադրության հնարավորությունը ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու համար:

Ուսումնասիրել ենք այդ տարրերի սորբցիան КУ-2 կատիոնիտի վրա, թիոմիզանյութի ներկայությամբ, կախված վերջինի կոնցենտրացիայից, միջավայրի թթվայնությունից, խեժի սյան երկարությունից ստատիկ և դինամիկ պայմաններում (կոր 1, աղյուսակներ 1, 2, 3):

Կատարված աշխատանքով ցույց է տրված, որ թիոմիզանյութի առկայությունը խիստ ազդում է մոլիբդենի սորբցիայի վրա: Նրա կոնցենտրացիան  $0,1-5\%$  փոփոխելիս մոլիբդենի սորբցիան մեծանում է  $38,7$ -ից մինչև  $95\%$ : Այդ միջավայրում ռենիումը վատ է կլանվում ( $6-7\%$ ): Մոլիբդենի կլանման այսպիսի բարձր արժեքը, ըստ երևույթին, պետք է բացատրել մոլիբդեն-թիոմիզանյութային  $[\text{MoO}_3(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$  կոմպլեքսի առաջացմամբ: Չի բացառված նաև  $[\text{MoO}_3(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{+}$ -ի առաջացումը՝ թիոմիզանյութի սեղանիչ հատկության հետևանքով (վերջին կոմպլեքսում մոլիբդենը հինգարժեք է): Մոլիբդենը ռենիումից դինամիկ պայմաններում քանակապես բաժանելու համար առաջարկված են հետևյալ օպտիմալ պայմանները՝ խեժի սյան բարձրությունը 20 սմ, թիոմիզանյութի կոնցենտրացիան՝  $5\%$ , լուծույթի հոսման արագությունը 2—3 մլ/րոպե:

Ուսումնասիրել ենք մի քանի օրգանական թթուների և նրանց աղերի՝ որպես դեսոբեննո գործադրելու հնարավորությունը: Պարզել ենք, որ 1000 $\gamma$  կլանված մոլիբդենի դուրս մղման համար փորձարկվածներից ամենալավ դե-սոբեննոթ թրթնջկաթթուն է և նրա կալիումական աղը, ամենավատը՝ քացա-խաթթուն:

Մեր մշակած մեթոդը կիրառել ենք բնական սուլֆիդա-մոլիբդենային կոնցենտրատի անալիզում և ստացել բավարար արդյունքներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. Е. Быков*, Изв. Сиб. отдел. АН СССР 12, 72 (1961); *E. W. Berg, W. L. Senn*, Anal. Chem. 27, 1255 (1955).
2. *Л. Б. Зайчиков*, Зав. лаб. 15, 9, 1025 (1949); *А. И. Лазарев*, Канд. диссерт. Ново-черкасск, 1953.
3. *М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбақян*, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 217 (1962).
4. *В. С. Сырокомский, В. В. Авилон*, Зав. лаб. 14, 1 (1948).

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

## Соосаждение малых количеств селена и теллура с гидроокисью железа

Сообщение II. Соосаждение теллура

Известно, что для выделения, концентрирования и отделения малых количеств элементов из разбавленных растворов широко применяется их осаждение с коллектором. Этот способ извлечения может быть с успехом применен и при определении малых количеств селена и теллура в разбавленных их растворах. С этой точки зрения перво-степенный интерес представляет исследование процесса выделения селена и теллура в присутствии коллектора. В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты исследования процесса соосаждения селена (IV) с гидроокисью железа в зависимости от основных факторов: pH раствора, количества макрокомпонента и концентрации микрокомпонента, температуры, порядка сливания растворов и т. д.

Данное сообщение посвящено исследованию процесса соосаждения теллура (IV) с гидроокисью железа в зависимости от вышеуказанных факторов.

### Экспериментальная часть

Методика исследования в основном была аналогична описанной ранее [1].

В стакан емкостью 100 мл, содержащий теллуристую кислоту, 300 мг железа и коагулянт\* (хлорид аммония), по каплям добавлялся концентрированный раствор аммиака. Конечный объем достигал 100 мл, а соосаждение во всех случаях было однократным. Опыты проводились при комнатной температуре.

Осадок гидроокиси железа, содержащий соосажденный с ним теллур, растворялся в соляной кислоте. Из полученного раствора теллур выделялся двуххлористым оловом, фильтрованием отделялся от железа, а затем растворялся в соляной кислоте с добавлением нескольких капель азотной. Дальнейшее определение теллура производилось колориметрическим методом, в виде иодидного его комплекса  $H_2TeJ_6$ .

Метод прост, воспроизводим и обладает сравнительно высокой чувствительностью [2, 3, 4]. Результаты опытов по изучению влияния pH на соосаждение теллура (IV) с гидроокисью железа приведены на

\* В количестве, образующем при конечном разбавлении 0,5 н. концентрацию.

рисунке 1, из которого следует, что теллур (IV) практически полностью сосаждается с гидроокисью железа в интервале значений  $pH=9,4-9,7$ .

Значения эти довольно хорошо согласуются с данными Плотникова [5], полученными в несколько иных условиях. Обращает на себя внимание заметно узкий интервал значений  $pH$ , при котором имеет

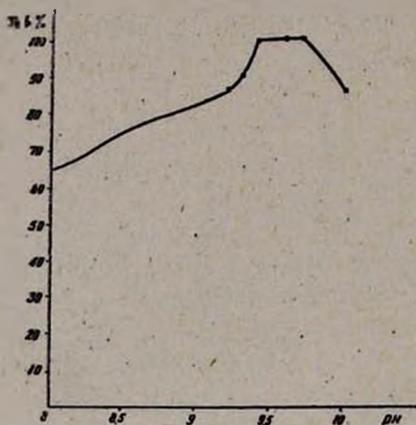


Рис. 1. Влияние  $pH$  на сосаждение теллура с гидроокисью железа. Взято:  $Te=0,05-0,3$  мг,  $Fe=300$  мг.

место практически полное сосаждение теллура (IV) с гидроокисью железа. По-видимому, этому причиной—амфотерные свойства теллура. Вместе с тем оказалось, что в присутствии селена интервал значений  $pH$ , благоприятных для количественного сосаждения теллура, значительно расширяется. Так, ранее [1] было показано, что теллур (IV) практически количественно сосаждается вместе с селеном и гидроокисью железа при  $pH=6,4-8,1$ , не влияя на сосаждение селена. Поэтому интересно было изучить также влияние селена (IV) на сосаждение теллура при значениях

$pH$ , благоприятствующих полноте сосаждения последнего с гидроокисью железа, т. е.  $pH=9,4-9,7$ . С этой целью была поставлена серия опытов с растворами, содержащими одновременно как теллур (IV), так и селен (IV), сумма которых не превышала 0,4 мг. Во всех случаях селен\* полностью сосаждался с теллуrom, что подтверждается данными таблицы 1 (опыты 1—7).

Таким образом было показано, что селен (IV) и теллур (IV) практически количественно сосаждаются с гидроокисью железа как при значениях  $pH$ , характерных для сосаждения селена (IV) ( $pH=6,0-8,0$ ), так и при значениях  $pH$ , способствующих сосаждению только теллура (IV), а именно 9,4—9,7. Естественно, возникла необходимость выяснить поведение селена (IV) и теллура (IV) при совместном их присутствии, если процесс их сосаждения с гидроокисью железа вести при значениях  $pH=8,0-9,4$ , т. е. в области значений  $pH$ , при которых как селен (IV), так и теллур (IV), будучи отдельно взятыми, количественно не сосаждаются. Результаты опытов, поставленных с этой целью, приведены в таблице 1 (опыты 8—16).

Таким образом, при совместном присутствии селен и теллур одновременно и полностью сосаждаются с гидроокисью железа в довольно широком интервале  $pH=6,0-9,7$ .

\* Селен определялся как в осадке гидроокиси железа, так и в фильтрате от него.

Таблица 1

Соосаждение селена (IV) в теллура (IV) с гидроокисью железа

№ п/п	рН	Взято в мг		Найдено в мг		Ошибка в %	
		Se	Te	Se	Te	Se	Te
1	9,40	0,20	0,10	0,20	0,10	—	—
2	9,45	0,10	0,15	0,10	0,15	—	—
3	9,50	0,10	0,10	0,095	0,105	-5,0	+5,0
4	9,50	0,30	0,10	0,30	0,10	—	—
5	9,65	0,10	0,20	0,10	0,20	—	—
6	9,65	0,10	0,20	0,095	0,195	-5,0	-2,5
7	9,70	0,30	0,10	0,29	0,105	-3,0	+5,0
8	8,00	0,30	0,10	0,30	0,10	—	—
9	8,30	0,10	0,20	0,10	0,195	—	-2,50
10	8,50	0,10	0,10	0,095	0,105	-5,0	+5,0
11	8,50	0,30	0,10	0,30	0,10	—	—
12	8,70	0,20	0,10	0,20	0,10	—	—
13	9,00	0,20	0,10	0,19	0,10	-5,0	—
14	9,20	0,30	0,10	0,30	0,10	—	—
15	9,30	0,10	0,15	0,10	0,155	—	+5,0
16	9,50	0,10	0,20	0,10	0,195	—	-2,50

По-видимому, природа процесса соосаждения при совместном присутствии селена и теллура становится иной.

Этому вопросу будет посвящено отдельное исследование. С практической же точки зрения это позволит для определения рН раствора при соосаждении пользоваться обыкновенной универсальной индикаторной бумагой.

Зависимость соосаждения теллура (IV) от количества макрокомпонента показана на рисунке 2.

Количественное выделение теллура (IV) с гидроокисью железа наблюдается при применении от 50 до 400 мг коллектора. С дальнейшим увеличением количества железа осадок гидроокиси с трудом фильтруется и легко пептизируется. Поэтому в последующих опытах количество макрокомпонента сохранялось постоянным и соосаждение проводилось с 300 мг железа.

На рисунке 3 показана зависимость соосаждения теллура (IV) от его концентрации в растворе.

Из приведенных данных следует, что при однократном выделении осадка гидроокиси железа можно полностью осадить до 0,5 мг тел-

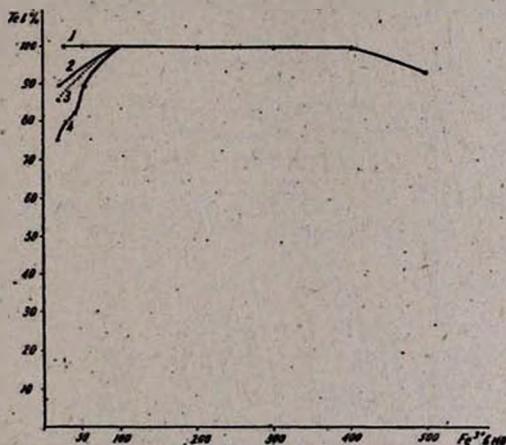


Рис. 2. Зависимость соосаждения теллура от количества железа (при значениях рН = 9,4—9,7): 1—0,05 мг, 2—0,1 мг, 3—0,15 мг, 4—0,2 мг (Te).

лура (IV). При дальнейшем увеличении концентрации микрокомпонента количество его в получаемом осадке гидроокиси железа уменьшается, что подтверждает сорбционный характер процесса соосаждения. Исследование влияния других факторов—скорости добавления,

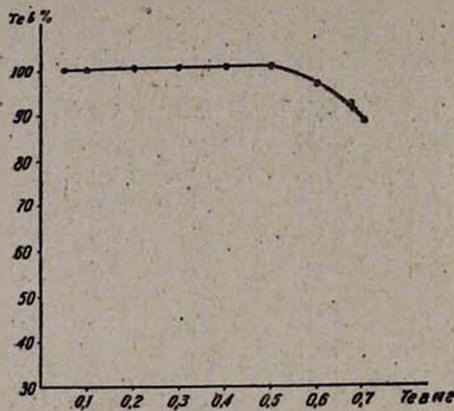


Рис. 3. Зависимость соосаждения теллура от его концентрации (pH—9,4—9,7, Fe—300 мг).

уменьшается в зависимости от времени соприкосновения осадка гидроокиси железа с раствором. В результате было обнаружено, что в

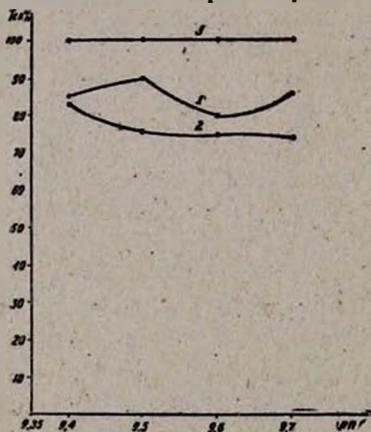


Рис. 4. Зависимость соосаждения теллура от скорости добавления и концентрации  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 1. конц. сразу; 2. разб. сразу; 3. конц. по каплям.

концентрации аммиака (рис. 4) и порядка сливания растворов (рис. 5)—также подтверждает сорбционный характер процесса. Количественное соосаждение теллура (IV) происходит при добавлении к раствору, содержащему теллур и железо, концентрированного аммиака по каплям (рис. 4, кр. 3), что согласуется с теорией адсорбции, поскольку в этих условиях получается осадок с наиболее развитой поверхностью.

В пользу сорбционной природы процесса соосаждения говорит также и тот факт, что количество соосажденного теллура

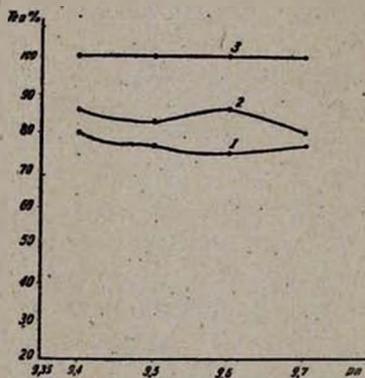


Рис. 5. Зависимость соосаждения теллура от порядка сливания растворов: 1.  $[\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{TeO}_3^{2-}]$ ; 2.  $[\text{TeO}_3^{2-} + \text{NH}_4\text{OH}] + \text{Fe}^{3+}$ ; 3.  $[\text{TeO}_3^{2-} + \text{Fe}^{3+}] + \text{NH}_4\text{OH}$ .

течении различных отрезков времени количество соосажденного теллура (IV) уменьшается от 6 до 40%, что, несомненно, связано с уменьшением удельной поверхности коллектора за счет „старения“ осадка.

Далее было исследовано влияние элементов обычно сопровождающих селен и теллур в сульфидных рудах (медь, свинец, молибден, цинк, кадмий, мышьяк и т. д.). При этом оказалось, что из перечисленных элементов (в количестве 300 мг) мешает только свинец, так как он частично соосаждается вместе с теллуrom и в дальнейшем влияет на колориметрирование теллура в виде  $[\text{TeJ}_6]^{2-}$  комплекса.

Известно, что в обычном ходе анализа разложение минерального сырья проводят азотной кислотой. Последняя мешает дальнейшему процессу восстановления селена и теллура и по этой причине денитрация раствора выпариванием серной кислотой становится необходимостью, что сильно удлиняет продолжительность всего определения и часто приводит к потере селена, а иногда и теллура. Согласно литературным данным, от азотной кислоты можно также освободиться, соосаждая селен и теллур с гидроокисью железа. Поскольку эффективность этого способа удаления азотной кислоты в литературе детально не изучена, следовало процесс соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа провести из растворов, содержащих азотную кислоту, чему и была посвящена новая серия опытов.

При этом оказалось, что надежные результаты получаются при концентрации азотной кислоты: 1—3 мл концентрированной кислоты в 100 мл раствора (1—3% по объему). Повышение концентрации азотной кислоты приводит к заниженным результатам и следовательно однократным соосаждением освободиться от сравнительно заметных количеств азотной кислоты невозможно. Для практических целей следует разложение исследуемых проб проводить с таким расчетом, чтобы перед соосаждением селена и теллура с гидроокисью железа содержание азотной кислоты в испытуемом растворе не превышало 3% по объему.

Разработанная методика соосаждения селена (IV) и теллура (IV) с гидроокисью железа была проверена на образцах сульфидных руд. Результаты приведены в таблице 2 и сопоставлены с результатами определений селена и теллура, проведенных обычным методом [7].

Таблица 2

Результаты колориметрического определения селена и теллура в сульфидных рудах

Найдено обычным методом в %		Найдено по разработанной методике в %	
Se	Te	Se	Te
0,0135	0,0080	0,0140	0,0070
0,0140	0,0070	0,0140	0,0070
0,0080	0,0600	0,0080	0,0580
0,0640	0,0070	0,0680	0,0060
0,0115	0,0060	0,0120	0,0060

### Ход анализа

Навеску руды в 0,5—3 г выдерживают в азотной кислоте без нагревания в течение нескольких часов. Затем нагревают постепенно на водяной бане до полного разложения пробы. Жидкость

упаривают до 1—2 мл, приливают 20 мл горячей воды, отфильтровывают нерастворимый остаток. Промывают водой до тех пор, пока объем фильтрата не достигнет 30 мл. Добавляют 25 мл 0,5 н. раствора хлористого аммония, 300 мг железа в виде раствора. Осаждают гидроксид железа, добавляя по каплям концентрированный аммиак (до  $\text{pH}=6-9,7$ ). Через 5—10 минут отфильтровывают, осадок водой переносят в стакан емкостью 150 мл, добавляют 5 мл соляной кислоты, нагревают до  $40^\circ$ , добавляют 10 мл монохлорида иода\*, фильтробумажной массы, 15 мл 10%-ного солянокислого гидразина, перемешивают и отфильтровывают через час. Осадок селена промывают 3—4 раза теплой водой. Воронку переносят на мерную колбу емкостью 25 мл и растворяют осадок в 7 мл горячей соляной кислоты, к которой добавлено три капли концентрированной азотной кислоты. Промывают 7 мл воды, вводят в колбу две капли 2%-ного раствора меди, 2 мл 1%-ного раствора желатинны и при перемешивании 2 мл 10%-ного раствора хлористого олова. Доводят объем до метки водой и светопоглощение полученного раствора измеряют через 15 минут на фотометре Пульфриха при длине волны в 465 мμ.

В фильтрат от селена вводят немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения, приливают 10 мл 10%-ного раствора гидразина и 30 мл 10%-ного раствора хлористого олова до полного восстановления железа и избыток в 5 мл. Кипятят 2—3 минуты, оставляют на 2—2,5 часа в теплом месте. Отфильтровывают, промывают подкисленной горячей водой. Осадок элементарного теллура растворяют в маленькой чашке в 5—7 мл горячей соляной кислоты (в присутствии 3 капель азотной кислоты) и упаривают на водяной бане досуха. Переносят в 50 мл мерную колбу 5 мл 2 н. соляной кислоты, чашку промывают водой до тех пор, пока объем раствора в колбе не достигнет 30 мл. Добавляют 10 мл 2 н. раствора иодистого калия\*\* и измеряют светопоглощение через 10 минут на фотоколориметре ФЭК-Н-54 при длине волны в 360 мμ.

### В ы в о д ы

1. Однократным осаждением теллур (IV) соосаждается с гидроксидом железа практически количественно в интервале значений  $\text{pH}=9,4-9,7$ .

2. При совместном присутствии селен (IV) и теллур (IV) одновременно и количественно соосаждаются с гидроксидом железа в интервале значений  $\text{pH}=6,0-9,7$ .

3. Количество теллура (IV), полностью соосаждающегося с 300 мг железа (однократным осаждением), не превышает 0,5 мг.

\* JCl готовился согласно приведенной в литературе [6] прописи.

\*\* Нужно применять свежеприготовленный и свободный от иода KJ и далее все процедуры выполнять в темноте.

4. Наилучшие результаты получаются при осаждении гидроокиси железа добавлением концентрированного аммиака по каплям и при комнатной температуре.

5. Соосаждение теллура (IV) с гидроокисью железа носит сорбционный характер.

6. Медь, цинк, свинец, кадмий, мышьяк (до 300 мг) не влияют на процесс соосаждения теллура (IV) с гидроокисью железа. Свинец частично соосаждается вместе с теллуrom (IV) и в дальнейшем мешает колориметрированию теллура в виде  $[\text{TeJ}_6]^{2-}$  комплекса.

7. Процесс соосаждения селена (IV) и теллура (IV) с гидроокисью железа может быть применен для освобождения исследуемых растворов от азотной кислоты (при концентрациях последней не выше 3 мл на 100 мл раствора).

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 23 V 1962

Վ. Մ. Թառայան և Ժ. Մ. Առսամյան

## ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ԹԵԼԼՈՒՐԻ ՀԱՐԱԿԻՑ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ ՀԻԴՐՈՔՍԻԴՈՎ

Հաղորդում II: Թելուրի հարակից ցածրումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Բնական հումքերում թելուրին միշտ հանդիպում ենք սելենի հետ միասին և աննշան քանակներով: Դրականության մեջ հալտնի մեթոդները չեն ապահովում թելուրի քանակական բաժանումն ու որոշումը:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է երկաթի հիդրօքսիդով թելուրի հարակից նստեցման ուսումնասիրությանը՝ կախված մի շարք ֆակտորներից՝ լուծույթի pH-ից, մակրոկոմպոնենտի և միկրոկոմպոնենտի քանակից և ալլելի ծուլց է տրված, որ թելուրը քանակապես հարակից նստում է երկաթի հիդրօքսիդի հետ մեկ նվազով, երբ  $\text{pH} = 9,4 - 9,7$ , ըստ որում թելուրի քանակը չի գերազանցում 0,4 մգ-ից (300 մգ երկաթի դեպքում): Լավ արդյունքներ են ստացվում խիտ ամոնիակը կաթիլներով ավելացնելու դեպքում: Սելենը և թելուրը քանակապես միաժամանակ նստում են երկաթի հիդրօքսիդի հետ  $\text{pH} 6 - 9,7$  ինտերվալում: Նշանակալի քանակներով (300 մգ) Cu, Zn, Pb, Cd, Mo և As-ը չեն ազդում հարակից նստեցման վրա: Թելուրի հարակից նստեցումը երկաթի հիդրօքսիդով կրում է սորբցիոն բնույթ: Ստուգվել է նաև ազոտաթթվական լուծույթներից երկաթի հիդրօքսիդով սելենի և թելուրի հարակից նստեցման ընթացքը և կիրառվել ընական հումքերում սելենը և թելուրը որոշելու համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Г. Н. Шапошникова, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 551 (1961).

2. *R. A. Johnson, F. P. Kwan*, Anal. Chem. **23**, 651 (1951).
3. *K. Giersberger, A. Durst*. Z. analyt. Chem. **135**, 11 (1952).
4. *E. G. Brown*, Analyst. **79**, 50 (1954).
5. *В. И. Плотников*, ЖАХ **14**, 595 (1959).
6. *И. М. Кольгоф, Е. Сэндэл*, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1948, 633.
7. *С. Ю. Файнберг*, Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, Москва, 1953; Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Ленинград, 1956, 842.

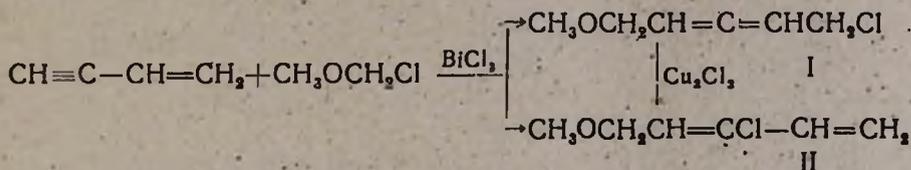


С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

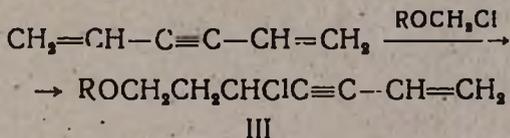
### Химия винилацетилена

Сообщение XXXIII. Синтез и превращения 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 и 1-хлор-5-метоксилептадиена-2,3

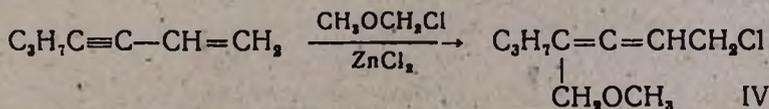
Известно, что хлорметилловый эфир в присутствии хлористого висмута в растворе эфира присоединяется к винилацетилену в положении 1,4 с образованием 1-хлор-5-метоксипептадиена-2,3 (I). При этом в результате частичной изомеризации алкоксихлорида (I) получается также 3-хлор-5-метоксипептадиен-1,3 (II) [1]:



В одном из сообщений нашей лаборатории было показано, что хлорметилловые эфиры присоединяются к дивинилацетилену в положении 1,2 с образованием хлорозэфира винилацетиленового ряда (III) [2]:

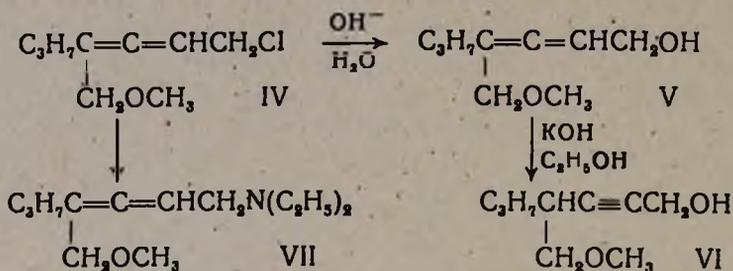


С целью исследования порядка присоединения хлорметилловых эфиров к винилацетиленовым системам разного строения в настоящей работе мы изучили реакцию взаимодействия хлорметилового эфира с пропиловинилацетиленом. Установлено, что хлорметилловый эфир в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяется к пропиловинилацетилену в положении 1,4 с образованием 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 (IV), причем хлорид изомерного строения в данном случае совершенно не образуется, что также хорошо видно из спектрограммы (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что хлорид (IV) не способен изомеризоваться в условиях эксперимента:

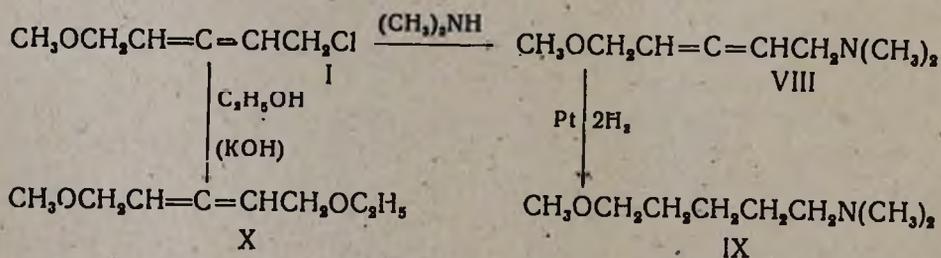


Интересно отметить, что в отличие от хлорида (I) такая изомеризация не наблюдается также при встряхивании хлорида (IV) в присутствии однохлористой меди в растворе соляной кислоты.

Строение хлорида (IV) доказано окислением перманганатом калия. При этом выделена хлоруксусная кислота. Показано, что в хлориде (IV) хлор очень реакционноспособен. Он подвергается гидролизу с помощью 15%-ного водного раствора карбоната калия с образованием 4-метоксиметилгептадиен-2,3-оля-1 (V), который под влиянием спиртового раствора едкого кали подвергается изомеризации с образованием 4-метоксиметил-2-гептинола-1 (VI). Строение спиртов (V) и (VI) доказано с помощью ИК спектров (рис. 1):

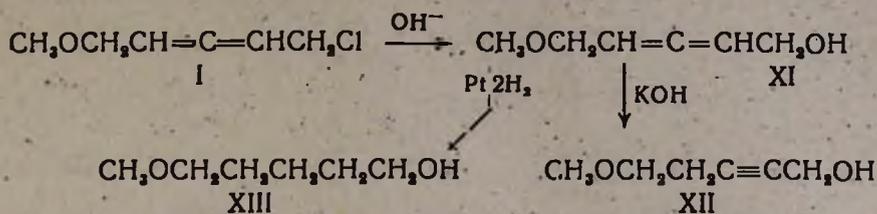


Хлорид (IV) реагирует с диэтиламино и дает 1-диэтиламино-4-метоксиметилгептадиен-2,3 (VII). Изучена также реакция присоединения хлорметилового эфира к винилацетилену в присутствии хлористого цинка, и установлено, что она протекает так, как в присутствии хлористого висмута. Соотношение изомерных хлоридов (I и II) такое же. При изучении некоторых превращений хлорида (I) установлено, что последний вступает в реакцию с диметиламино с образованием 1-диметиламино-5-метоксипентадиена-2,3 (VIII), гидрирование которого привело к получению известного амина: 1-диметиламино-5-метоксипентана (IX) [3]. Хлорид (I) в присутствии едкого кали в растворе этилового спирта дает 1-этокси-5-метоксипентадиен-2,3 (X):



При нагревании хлорида (I) в 15%-ном водном растворе карбоната калия получается 5-метоксипентадиен-2,3-ол-1 (XI). Последний подвергается изомеризации в растворе спирта в присутствии едкого кали при 100—110°; при этом получается ацетиленовый спирт (XII). Гидри-

рованием 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1 (XI) в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора получен 5-метоксипентанол-1 (XIII) [4]. Строение спиртов (XI) и (XII) доказано с помощью ИК спектров (смотри рис. 2):



Хлорметилловый эфир присоединяется к хлориду (II) в присутствии хлористого цинка в растворе эфира с образованием 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV). Окислением последнего получена хлоруксусная кислота. При нагревании последней в 15%-ном водном растворе карбоната калия получается 3-хлор-4-метоксиметил-5-метокси-2-пентенол-1 (XV). От-

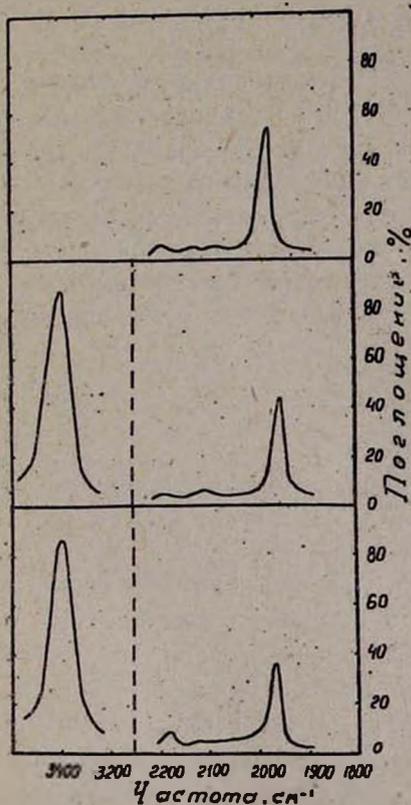


Рис. 1. ИК спектры (сверху): 1—хлорида (IV), 2—спирта (V), 3—спирта (VI).

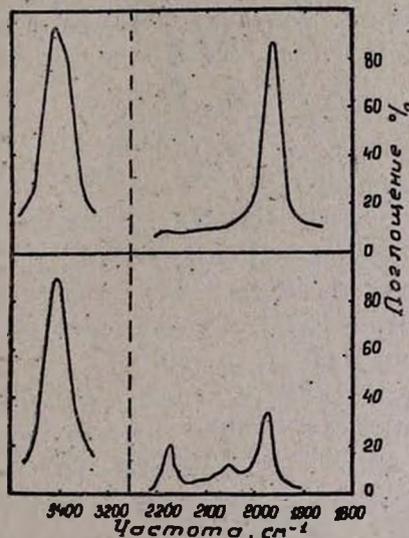


Рис. 2. ИК спектры (сверху): 1—спирта (XI), 2—спирта (XII).

щеплением хлористого водорода от хлорспирта (XV) с помощью спиртового раствора едкого кали образуется 4-метоксиметил-5-метокси-2-пентиол-1 (XVI):



Найдено %: N 7,12; 6,79  
 $C_{13}H_{25}ON$ . Вычислено %: N 6,89.

*4-Метоксиметил-2,3-гептадиенол-1 (V)*. Смесь 5 г 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия при интенсивном перемешивании кипятилась в течение 15 часов. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,5 г (78%) 4-метоксиметил-2,3-гептадиенола-1, т. кип. 88–89° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4755;  $d_4^{20}$  0,9524.  $MR_D$  найдено 47,25, вычислено 45,99.

Найдено %: C 69,01; 68,93; H 10,16; 10,30  
 $C_9H_{16}O_2$ . Вычислено %: C 69,24; H 10,25.

Определена гидроксильная группа по Терентьеву  $1,01 \approx 1$ .

*Изомеризация 4-метоксиметил-2,3-гептадиенола-1*. Смесь 3 г 4-метоксиметил-2,3-гептадиенола-1, 5 г сухого порошкообразного едкого кали и 10 мл сухого спирта при интенсивном перемешивании нагревалась при 100–110° в течение 10 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 2,4 г (80%) 4-метоксиметил-2-гептинола-1 (VI). Т. кип. 82–84° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4710;  $d_4^{20}$  0,9625.  $MR_D$  найдено 45,22, вычислено 44,93.

Найдено %: C 68,91; 69,02; H 10,10; 10,12  
 $C_9H_{16}O_2$ . Вычислено %: C 69,23; H 10,25.

*5-Метоксипентадиен-2,3-ол-1 (XI)*. Смесь 23 г 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I) и 250 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия при интенсивном перемешивании кипятилась в течение 20 часов. После охлаждения реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. Получено 12,5 г (63,4%) 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1, т. кип. 92–93° при 9 мм;  $n_D^{20}$  1,4860;  $d_4^{20}$  1,006.  $MR_D$  найдено 32,72, вычислено 32,14.

Найдено %: C 63,20; H 8,61  
 $C_9H_{10}O_2$ . Вычислено %: C 63,15; H 8,77.

Определена гидроксильная группа по Терентьеву  $1,3 \approx 1$ .

*5-Метоксипентанол-1 (XIII)*. 3 г 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1 гидрировались в 12 мл сухого этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Поглотилось 1,25 л водорода (рассчитано 1,26 л). После удаления растворителя получено 2,2 г (74,5%) 5-метоксипентанола-1, т. кип. 150–155° при 110 мм;  $n_D^{20}$  1,4240 [4].

*Изомеризация 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1*. Смесь 4 г алленового спирта (XI), 5 г сухого порошкообразного едкого кали и 10 мл сухого этилового спирта при непрерывном перемешивании нагревалась при 100–110° в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован

эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 2,4 г (60%) 5-метокси-2-пентинола-1 (XII), т. кип. 80—83° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4682 [6].

*1-Диметиламино-5-метоксипентадиен-2,3 (VIII)*. Через раствор 12 г 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I) в 100 мл сухого эфира пропускаться ток газообразного диметиламина (привес 8,5 г). На следующий день эфирный раствор амина подкислен разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, водный высален поташом, амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (62%) 1-диметиламино-5-метоксипентадиена-2,3, т. кип. 74—75° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4540;  $d_4^{20}$  0,8664.  $MR_D$  найдено 44,10, вычислено 43,79.

Найдено %: N 9,30; 9,61

$C_8H_{16}ON$ . Вычислено %: N 9,93.

Т. пл. пикрата 92—93° (из спирта).

*1-Диметиламино-5-метоксипентан (IX)*. 3 г 1-диметиламино-5-метоксипентадиена-2,3 гидрировались в 15 мл сухого этилового спирта в присутствии платинового катализатора. При этом поглотилось рассчитанное количество водорода. Получено 2,8 г (93%) 1-диметиламино-5-метоксипентана, т. кип. 55—58° при 11 мм;  $n_D^{20}$  1,4325, т. пл. пикрата 79—80° (из спирта). Проба смешения с известным образцом не дала депрессии [3].

*1-Этокси-5-метоксипентадиен-2,3 (X)*. К смеси 6 г порошкообразного едкого кали и 30 мл этилового спирта при интенсивном перемешивании по каплям добавлено 10 г 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I). Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 7,3 г (68,2%) 1-этокси-5-метоксипентадиена-2,3, т. кип. 83—84° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4716;  $d_4^{20}$  0,9771.  $MR_D$  найдено 40,54, вычислено 41,49.

Найдено %: C 67,59; 67,92; N 9,81; 10,10

$C_8H_{14}O_2$ . Вычислено %: C 67,61; N 9,86.

*Присоединение хлорметилового эфира к 3-хлор-5-метоксипентадиену-1,3 (II)*. К смеси 10 г 3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3, 15 мл сухого эфира и 0,5 г свежерасплавленного хлористого цинка при комнатной температуре добавлено по каплям 7 г хлорметилового эфира. Реакционная масса интенсивно перемешивалась 10 часов при комнатной температуре. Продукт реакции дважды промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 10 г (62,5%) 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV). Т. кип. 98° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4785;  $d_4^{20}$  1,1420.  $MR_D$  найдено 52,88, вычислено 51,70.

Найдено %: Cl 33,10; 32,96

$C_8H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 33,33.

*Окисление 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV)*. К смеси 8,0 г 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 и 100 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 24,1 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов при 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром. Водный раствор выпарен досуха на водяной бане, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (~10 мл), кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира получена кислота с т. кип. 188—194° при 680 мм, хлоруксусная кислота с т. пл. 62°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

*Гидролиз 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2*. Смесь 8 г 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV) и 40 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при интенсивном перемешивании в течение 12 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 6,1 г (83,5%) 3-хлор-4-метоксиметил-5-метокси-2-пентенола-1 (XV), т. кип. 112° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4771;  $d_4^{20}$  1,1227.  $M_{RD}$  найдено 48,85, вычислено 48,36.

Найдено %: Cl 18,12; 18,47

$C_8H_{15}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 18,25.

Определена гидроксильная группа по Терентьеву 0,95±1.

*4-Метоксиметил-5-метокси-2-пентинол-1 (XVI)*. После растворения 6 г едкого кали в 25 мл этилового спирта к реакционной смеси по каплям добавлено 10 г 3-хлор-4-метоксиметил-5-метокси-2-пентенола-1. При интенсивном перемешивании смесь кипятилась на водяной бане в течение 15 часов. При этом наблюдалось образование хлористого калия. После охлаждения реакционная масса отфильтрована, фильтрат экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 5 г (61%) 4-метоксиметил-5-метокси-2-пентинола-1, т. кип. 103—105° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4740;  $d_4^{20}$  1,0061.  $M_{RD}$  найдено 44,12, вычислено 41,96.

Найдено %: C 61,01; 60,95; H 8,90; 8,95

$C_8H_{14}O_3$ . Вычислено %: C 60,76; H 8,86.

*Окисление 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3*. Смесь 10 г 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 (IV) и 120 мл воды охлаждена ледяной водой, и при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 30 г порошкообразного перманганата калия в течение 5 часов. Температура поддерживалась при 5—8°. На следующий день смесь перемешивалась еще час. Перекись марганца отфильтрована и трижды промыта горячей водой, фильтрат экстрагирован эфиром. Водный раствор солей ожидаемых кислот выпарен досуха на водяной бане.

Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (10 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки растворителя получена хлоруксусная кислота, т. пл. 61,5°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

### В ы в о д ы

1. Показано, что хлорметилловый эфир в эфирном растворе в присутствии хлористого цинка присоединяется к пропилвинилацетилену в положении 1,4 с образованием 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 (IV).

2. Установлено, что хлорид (IV) как в условиях реакции, так и под влиянием однохлористой меди в растворе соляной кислоты не способен подвергаться изомеризации.

3. Хлорметилловый эфир присоединяется к винилацетилену в присутствии хлористого цинка с образованием двух изомерных хлоридов.

4. Строение полученных алленовых и ацетиленовых соединений доказано с помощью ИК спектров.

5. Изучены некоторые превращения полученных хлоридов.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 14 VI 1962

### Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան

### ՎԻՆԻԼԱԳԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXIII: 1-քլոր-4-մեթօքսիմեթիլհեպտադիեն-2,3-ի և 1-քլոր-5-մեթօքսի-  
պենտադիեն-2,3-ի սինթեզը և փոխարկումները

### Ա մ փ ո փ ու ռ մ

Հայտնի է, որ  $\alpha$ -քլորակլիլիթերները բիսմութի քլորիդի ներկայությամբ միանում են վինիլացետիլենին, առաջացնելով երկու իզոմերային ալկօքսի-քլորիդներ (I) և (II):

Սույն աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել այլ կառուցվածքի վինիլացետիլենային սիստեմների հետ  $\alpha$ -քլորմեթիլիթերի միացման կարգը:

Պարզված է, որ քլորմեթիլիթերը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ եթերային լուծույթում միանում է պրօպիլվինիլացետիլենին 1,4 դիրքում, գոյացնելով 1-քլոր-4-մեթօքսիհեպտադիեն-2,3 (IV): Այս դեպքում իզոմերային կառուցվածքով քլորիդ չի գոյանում, որը հաստատված է սպեկտրոգրամի տվյալներով: Ստացված քլորիդի կառուցվածքն ապացուցված է օքսիդացմամբ՝ սնչատված է քլորքացախաթթու:

Ցույց է տրված, որ այդ քլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում դիէթիլամինի հետ, առաջացնելով համապատասխան երրորդային ալկօքսիամինը (VII), իսկ հիդրոլիզելիս ստացվում է համապատասխան ալինային սպիրտը (V): Վերջինս կալիումի սպիրտային լուծույթում 100° տաքացնելիս ենթարկվում է իզոմերացման, տալով համապատասխան ացետիլենային սպիրտը (VI):

Ցույց է տրված նաև, որ քլորմեթիլեթերն ընդունակ է միանալու վինիլացետիլենին ինչպես բիսմութի քլորիդի, նուլինպես և ցինկի քլորիդի ներկայությամբ: Երկու իզոմեր քլորիդների (I և II) ելքերը նույնն են անկախ նրանից, թե ռեակցիայի համար նշված կատալիզատորներից որն է վերացված:

Ցույց է տրված, որ (I) քլորիդում, քլորի առաջնային ատոմը ռեակցիոնունակ է: Այսպես, հիդրոլիզելիս տալիս է համապատասխան սպիրտը (XI), որը կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ իզոմերանում է համապատասխան ացետիլենային սպիրտի (XII), երկրորդային ամինների հետ տալիս է համապատասխան երրորդային ամիններ (VIII), իսկ սպիրտների հետ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ տալիս է համապատասխան եթերները (X):

1-Դիմեթիլամին-5-մեթօքսիպենտադիեն-2,3-ը (VIII) և 5-մեթօքսիպենտադիեն-2,3-ը-1-ը (XI), պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս ստացվում են հալոնի հազեցած ամինը (IX) և սպիրտը (XIII):

Քլորմեթիլեթերը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ նուլինպես միանում է (II) քլորիդին, առաջացնելով դիակօքսիդի քլորիդ (XIV), որի առաջնային քլորը նուլինպես ռեակցիոնունակ է:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 139 (1961).
3. Clarke, J. Chem. Soc. 103, 1695 (1913); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 263 (1958).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, ЖОХ 31, 1634 (1961).
5. А. А. Петров, ЖОХ 23, 1042 (1953).
6. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957).



С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Баданян

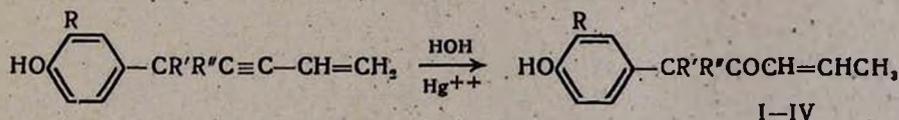
### Химия винилацетилена

Сообщение XXXIV. Гидратация винилацетиленовых соединений, содержащих замещенное бензольное ядро

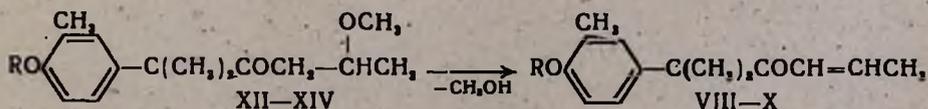
Ранее нами было показано, что гидратация винилацетиленовых фенолов и их эфиров протекает таким образом, что образуются пропенилкетоны или соответствующие им  $\beta$ -метоксикетоны [1].

В настоящей работе мы поставили себе целью уточнить влияние *п*-окси-(алкокси)-*м*-метилфенильных групп на направленность реакции гидратации винилэтинильного радикала в винилацетиленовых крезолах и их эфирах.

Оказалось, что винилацетиленовые крезолы в водных или водно-спиртовых растворах гладко гидратируются в присутствии сернистой ртути и незначительного количества серной кислоты с образованием соответствующих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов (I—IV):

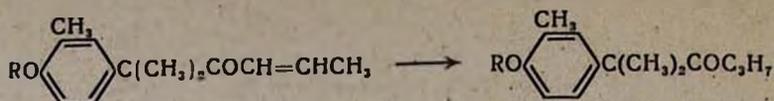


Интересно отметить, что при проведении гидратации в растворе метанола ожидаемые  $\beta$ -метоксикетоны совершенно не получаются. По-видимому, последние в условиях реакции образуются, но затем во время перегонки под влиянием фенольного гидроксила от них отщепляется метанол, в результате чего получают только  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны (I—IV). Такое объяснение нам кажется правильным потому, что в аналогичных условиях гидратация замещенных винилацетиленовых фенолоэфиров и крезолоэфиров приводит к образованию, наряду с ненасыщенными кетонами (V—XI), также отвечающих им метоксикетонов (XII—XVIII). Кроме того, показано, что при нагревании метоксикетонов (XII—XIV) с незначительным количеством *п*-толуолсульфокислоты от них отщепляется метанол и образуются  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны (VIII—X):

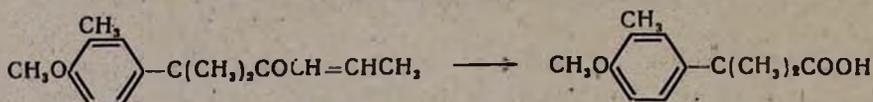


Строение  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов доказано окислением и гидрированием. При гидрировании кетонов (I и VIII) в растворе этилового

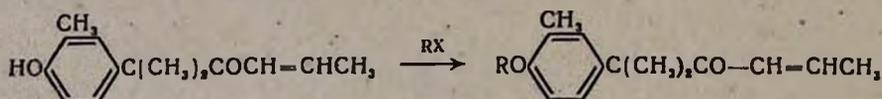
спирта в присутствии платинового катализатора они поглощают по одной молекуле водорода и образуют пропилкетоны соответственно:



Окислением 5-метил-5-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-2-гексен-4-она (VIII) с помощью перманганата калия в растворе ацетона выделена диметил-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-уксусная кислота:



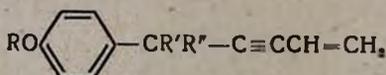
На двух примерах показано, что кетокрезолы алкилируются алкилгалоидами в присутствии едкого натра с образованием соответствующего крезолового кетоэфира:



### Экспериментальная часть

*Получение винилацетиленовых феноло- и крезолоэфиров.* Исходные винилацетиленовые феноло- и крезолоэфиры получены известным способом [2, 3]. Константы некоторых ранее не известных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



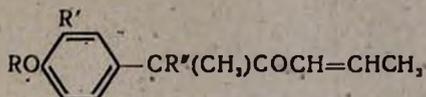
R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ на С, Н в %			
							найдено	вычислено	найдено		вычислено	
									С	Н	С	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79	145—147/3	1,5190	0,9434	77,64	76,28	84,10	9,65	84,62	9,09
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76	140/2	1,5180	0,9385	87,12	85,51	84,67	9,62	84,44	9,63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	116—117/1	1,5311	0,9658	73,03	71,66	84,65	9,46	84,21	8,77
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	139/3	1,5250	0,9506	77,98	76,28	84,42	9,07	84,62	9,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	142—143/2	1,5260	0,9541	82,33	80,90	83,98	9,07	84,37	9,37

*Гидратация винилацетиленовых феноло- и крезолоэфиров.*

а) *В водном растворе.* В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 0,1 г-моля винилацетиленового феноло- или крезолоэфира, 180—200 мл 5%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути. Смесь нагревалась при непрерывном перемешивании в течение 6 часов при 65—70°. Полученные кетоны экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира разогнаны в вакууме.

Константы полученных  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов приведены в таблице 2.

Таблица 2



№ соединений	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Анализ на С, Н в %			
								найдено	вычислено	найдено		вычислено	
										С	Н	С	Н
V	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53	150/5	1,5260	1,0027	70,99	69,05	77,76	8,82	77,58	8,62
VI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	137—138/1	1,5122	1,0064	73,43	73,67	77,78	8,97	78,04	8,94
VII	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64	151—153/1	1,5055	0,9983	78,75	78,29	77,89	9,66	78,46	9,23
VIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	76	155—157/2	1,5348	1,0422	69,30	69,05	77,10	8,56	77,50	8,53
IX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	72	168—170/8	1,5195	1,0067	74,29	73,67	77,86	9,07	78,04	8,94
X	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75	159—161/4	1,5175	1,0115	77,87	78,29	78,58	9,36	78,46	9,23
XI	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	160/1	1,5100	1,0027	81,74	82,91	78,34	9,70	78,83	9,49

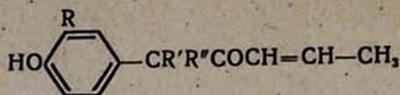
б) *В растворе метанола.* Смесь 0,1 г-моля винилацетиленового крезолоэфира, 200 мл 95%-ного метанола, 3—5 мл серной кислоты и 2—3 г сернокислой ртути нагревалась при непрерывном перемешивании при 65—70° в течение 9—10 часов. После удаления основной части метанола продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены соответствующие  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны (20—40%) и отвечающие им  $\beta$ -алкокси-кетоны (60—80%), константы которых приведены в таблицах 3 и 4.

*Гидратация винилацетиленовых фенолов и крезолов.*

а) *В водном растворе.* В реакционную колбу помещено 0,1 г-моля соответствующего винилацетиленового фенола [4] или крезоло [3, 5], 200 мл 5%-ной серной кислоты и 1,5—2 г сульфата ртути. При перемешивании смесь нагревалась в течение 5 часов. Дальнейшая обработка велась так, как описано выше. Константы полученных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов приведены в таблице 3.

б) *В растворе метанола.* Смесь 0,1 г-моля винилацетиленового крезоло, 200 мл 95%-ного метанола, 3 мл серной кислоты и 2 г сер-

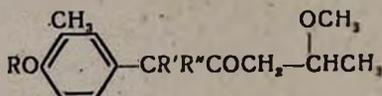
Таблица 3



№ соеди- нений	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Анализ на С, Н в %			
							найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	81	*	—	76,87	8,39	77,06	8,25
II	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	69	169—170/3	1,5490	77,87	8,61	77,58	8,62
III	CH <sub>3</sub>	H	изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	175—176/5	—	77,61	8,67	77,58	8,62
IV	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	43	168—170/5	—	76,83	8,41	77,06	8,25

\* Т. пл. 107—108°.

Таблица 4



№ соединений	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ на С, Н в %			
								найдено	вычислено	найдено		вычислено	
										С	Н	С	Н
XII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	58	144—145/3	1,5050	1,0270	76,26	75,78	73,10	8,96	72,72	9,09
XIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	49	150—151/1	1,5025	1,0045	79,91	80,40	73,60	9,40	73,38	9,35
XIV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60	163/2	1,5042	0,9949	87,36	85,02	74,21	9,76	73,98	9,58
XV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64	165/2	1,5141	1,0165	90,69	89,64	74,67	9,78	74,51	9,80
XVI	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	51	133/1	1,5115	1,0395	72,16	71,17	71,77	8,72	72,00	8,80
XVII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62	157—159/3	1,5042	1,0049	86,08	85,02	73,90	9,46	73,97	9,58
XVIII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	57	150—152/3	1,5221	1,0161	83,33	80,40	73,46	9,50	73,38	9,35

нокислой ртути нагревалась при 65—70° в течение 7 часов. После обычной обработки выделены α,β-ненасыщенные кетоны, константы которых приведены в таблице 3.

*Окисление 5-метил-5-(п-метокси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она.* В смесь 4,8 г 5-метил-5-(п-метокси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она (VIII) и 90 мл ацетона при непрерывном перемешивании добавлялось 8,8 г порошкообразного перманганата калия в течение 2 часов. Затем перемешивание продолжалось еще 2 часа. Реакционная смесь оставлена на ночь. Перекись марганца отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния, после отгонки эфира выделено 0,1 г непрореагировавшего кетона.

Водный слой, содержащий органические кислоты, выпарен досуха, подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром, раствор высушен сульфатом магния. После удаления эфира выделено около 1 г диметил-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-уксусной кислоты, т. пл. 108° [5].

Найдено %: С 69,10; 68,92; Н 7,64; 7,90  
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 69,44; Н 7,69.

Молекулярный вес найден 208,16; вычислен 208.

Уксусную кислоту обнаружить нам не удалось.

*Отщепление метанола от метоксикетонов (XII—XIV)*. 5,6 г соответствующего алкоксикетона нагревалось в присутствии 0,1 г *п*-толуолсульфокислоты при 120—130° в слабом вакууме в течение 20 минут. После двукратной перегонки получены соответствующие  $\alpha$ , $\beta$ -непредельные кетоны (VIII—X), константы которых совпали с константами кетонов, полученных при гидратации винилацетиленовых феноло- и крезолоэфиров в водном растворе.

*Алкилирование кетофенолов и кетокрезолов*. 0,5 г-моля соответствующего кетофенола или крезола, 0,8 г-моля алкилгалоида, 0,1 г-моля гидроокиси натрия и 30 мл воды нагревались с обратным холодильником в течение 12 часов. После обычной обработки получены соответствующие эфиры.

*Гидрирование 5-метил-5-(п-окси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она*. 0,6 г 5-метил-5-(*п*-окси-*м*-метилфенил)-2-гексен-4-она гидрировались в среде этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 0,5 г 5-метил-5-(*п*-окси-*м*-метилфенил)-гексана-4. Т. кип. 150—151° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5235;  $d_4^{20}$  1,0320. MR<sub>D</sub> найдено 65,07, вычислено 64,78.

Найдено %: С 76,87; Н 9,47  
C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

*Гидрирование 5-метил-5-(п-метокси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она*. 1,9 г 5-метил-5-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-2-гексен-4-она гидрировались аналогично вышеописанному. Получено 1,2 г 5-метил-5-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-гексана-4. Т. кип. 133° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5089;  $d_4^{20}$  1,0031. MR<sub>D</sub> найдено 69,81, вычислено 69,40.

Найдено %: С 76,61; Н 9,67  
C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 76,92; Н 9,40.

## В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании винилацетиленовых крезолов в водном или воднометаноловом растворе в присутствии серной кислоты и сернистой ртути вода присоединяется к винилэтинильному радикалу таким образом, что всегда получают соответствующие пропе-

вилкетоны (I—IV). Это установлено окислением кетона (VIII) в диметил-(*n*-метокси-*m*-метилфенил)-уксусную кислоту.

2. При гидратации винилацетиленовых крезолоэфиров в растворе метанола в присутствии серноокислой ртути и серной кислоты происходит присоединение метанола к получающимся  $\alpha, \beta$ -непредельным кетонам (V—XI) с образованием соответствующих  $\beta$ -метоксикетонов (XII—XVIII).

3. На двух примерах показано, что вышеописанные пропенилкетоны гладко гидрируются в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора и при этом образуются ожидаемые насыщенные кетоны.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 14 VI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Վարդապետյան և Շ. Օ. Բազանյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXIV: Տեղակալված բենզոլի օդակ պարունակող վինիլացետիլենային միացությունների հիդրատացումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նրակի կապի հիդրատացման ուղղութիւնն վրա ալ-օքսի-մ-մեթիլֆենիլ և ալ-ալիօքսի-մ-մեթիլֆենիլ խմբերի ազդեցութիւնը պարզելու նպատակով ուսումնասիրվել են վինիլացետիլենային կրեզոլների և նրանց եթերների հիդրատացումը սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ: Պարզվել է, որ նշված տիպի վինիլացետիլենային միացութիւնների հիդրատացմամբ ստացվում են համապատասխան պրոպենիլկետոններ:

Հիդրատացումը մեթանոլում կատարելիս միջանկյալ պրոպենիլկետոնները ռեակցիայի պայմաններում միացնում են մեթանոլ և վեր են ածվում ալիօքսիկետոնների: Վերջիններս ալ-տոլուոլսուլֆոթթվի ներկայութեամբ տաքացվելիս ճեղքվում են մեթանոլի ու համապատասխան պրոպենիլկետոնների:

Վինիլացետիլենային կրեզոլների և նրանց եթերների հիդրատացմամբ ստացված պրոպենիլկետոնները կատալիզատորի ներկայութեամբ հեշտութեամբ հիդրվում են, առաջացնելով համապատասխան հազնցած կետոններ:

Ստացված միացութիւնների կառուցվածքն ապացուցվել է օքսիդացմամբ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

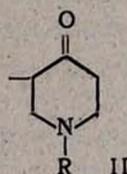
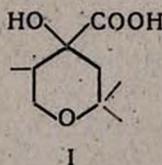
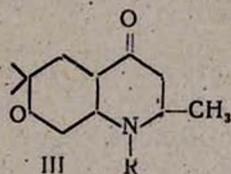
1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 477 (1961).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 419 (1960).
3. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, ЖОХ 1962, 32.
4. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 392.
5. И. Н. Назаров, Ф. И. Готман, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 545.

С. А. Вартанян и В. Н. Жамагорцян

## Химия винилацетилена

Сообщение XXXV. Некоторые превращения 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола

Благодаря легкости превращения винилаллилкетоноров и дивинилкетоноров в тетрагидропиран-4-оны [1] последние стали доступными соединениями для органического синтеза. Нами было показано, что эти пираноны вступают в конденсацию с ацетиленом, образуя как ацетиленовые спирты, так и глицоли [2]. Конденсация с синильной кислотой дает возможность синтеза карбоновых кислот тетрагидропиранового ряда (I) [3]; с водными аминами [4] они образуют 4-пиперидоны (II), которые являются хорошими исходными соединениями для синтеза физиологически активных соединений. Путем конденсации винилацетилена с тетрагидропиран-4-онами и последующих их превращений получается новый ряд бициклических соединений с разными гетероатомами в циклах (III) [5]:

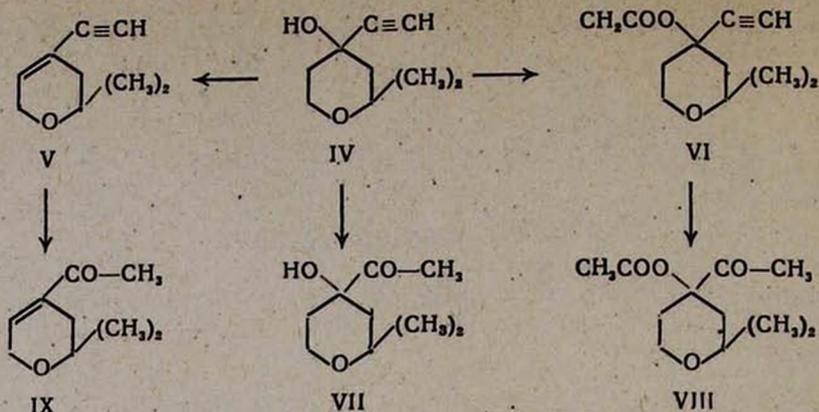


Эти работы связали ацетилен с разнообразными и труднодоступными соединениями гетероциклического ряда, что, несомненно, будет способствовать дальнейшему развитию синтетических работ в области изыскания новых биологически активных соединений.

В одном из предыдущих сообщений нашей лаборатории было показано, что 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол (IV) гладко дегидратируется с образованием 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренилацетилена (V). Последний был конденсирован с разнообразными кетонами; изучены полученные при этом винилацетиленовые спирты [6].

С целью изыскания новых синтетических возможностей в данной области в настоящей работе мы ставили себе задачу изучить некоторые новые превращения 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола (IV).

Нам казалось интересным уточнить направленность гидратации тройной связи в соединениях (IV, V, VI):

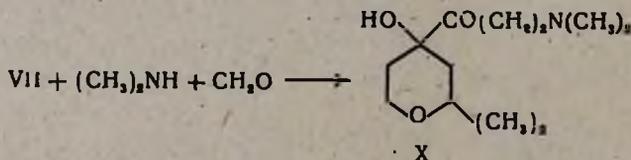


Установлено, что все три соединения аналогично другим монозамещенным ацетиленам гидратируются таким образом, что всегда получаются ожидаемые метилкетоны. Так, пиранол (IV) подвергается гидратации в разбавленном растворе серной кислоты в присутствии сернистой ртути при 75—80°C с образованием 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропиран-4-ола (VII). При присоединении сухого метанола к пиранолу (IV) получается тот же кетол (VII).

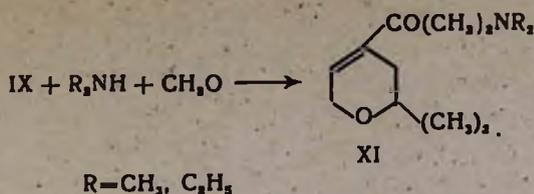
Нагреванием пиранола (IV) с уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка получен 2,2-диметил-4-ацетокси-4-этинитетрагидропиран (VI), который гидратируется в 90%-ной уксусной кислоте в присутствии ацетата ртути и при этом получается 2,2-диметил-4-ацетокси-4-ацетилтетрагидропиран (VIII).

2,2-Диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренилацетилен (V) подвергается гидратации в растворе 90%-ного метанола в присутствии сернистой ртути и серной кислоты с образованием метил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетона (IX).

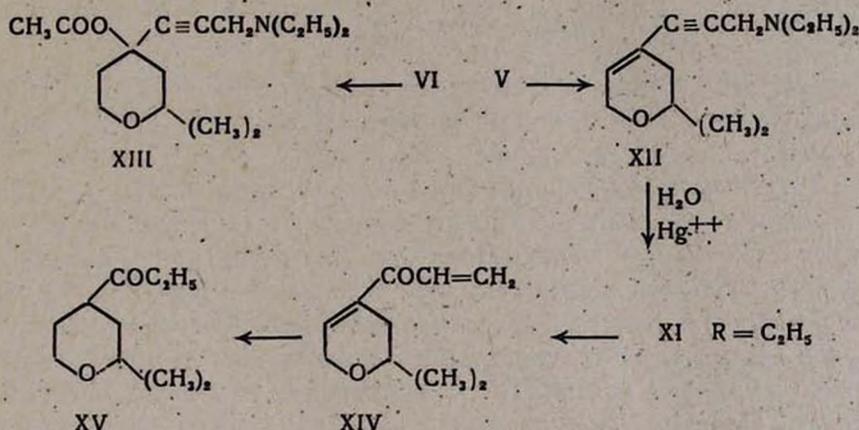
С целью синтеза  $\beta$ -аминокетонов тетрагидропиранового ряда была изучена реакция аминотетирования кетонов (VII) и (IX). Выяснилось, что при нагревании тетрагидропиранового кетола (VII) в растворе формалина и хлоргидрата диметиламина в течение полутора часов получается 2,2-диметил-4, $\beta$ -диметиламинопропионилтетрагидропиран-4-ол (X):



Аминотетирование кетона (IX) проходит аналогично и приводит к синтезу  $\beta$ -диалкиламиноэтил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетона (XI):



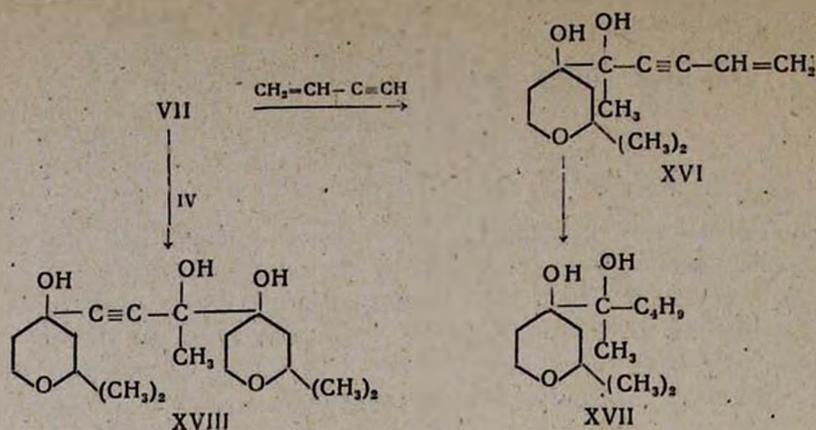
Реакция аминотетрагидропиранов (V, VI) в вышеописанных условиях не идет. Однако они гладко вступают в эту реакцию при нагревании в растворе диоксана в присутствии сухого хлорного железа [7]. При этом образуются диэтиламинометил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-ацетилен (XII) и диэтиламинометил-(2,2-диметил-4-ацетокситетрагидро-4-пиранил)-ацетилен (XIII) соответственно:



При гидратации ацетиленового амина (XII) в 80%-ном метаноле в присутствии сернистой ртути и серной кислоты образуется  $\beta$ -аминокетон (XI,  $R = C_2H_5$ ), который при перегонке частично расщепляется с образованием наряду с аминокетоном (XI,  $R = C_2H_5$ ) небольшого количества непредельного кетона (XIV). Строение последнего доказано путем гидрирования в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора. После поглощения двух молекул водорода кетон (XIV) превращается в этил-(2,2-диметил-4-пиранил)-кетон (XV).

Показано, что винилацетилен в присутствии порошкообразного едкого кали конденсируется с кетоном (VII) с образованием гликоля винилацетиленового ряда (XVI). Последний гидрируется в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора с образованием гликоля (XVII).

В условиях реакции Фаворского кетол (VII) конденсируется с пиранолом (IV) и дает триол (XVIII):



### Экспериментальная часть

Исходный 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол (IV) синтезирован известным способом; константы совпали с литературными данными [8].

*2,2-Диметил-4-ацетилтетрагидро-4-пиранол (VII).* а) Смесь 50 г 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранола (IV), 280 мл 5%-ной серной кислоты и 5 г сернокислой ртути при интенсивном перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 3 часов при 75–80°. Затем реакционная масса слита с катализатора, экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 28 г ацетилпиранола (VII), выход 50%, т. кип. 98–99° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4620;  $d_4^{20}$  1,0722.  $M_{RD}$  найдено 44,10, вычислено 44,76.

Найдено %: С 62,44; Н 9,53

$C_9H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 62,79; Н 9,30.

Семикарбазон, т. пл. 194–196° (из спирта).

Найдено %: N 18,19

$C_{10}H_{16}O_3N_3$ . Вычислено %: N 18,34.

б) Смесь 10 г этинилпиранола (IV), 40 мл сухого метанола и 1 г сернокислой ртути перемешивалась в течение 2 часов при 40°. Избыток метанола перегнан в небольшом вакууме на водяной бане при той же температуре. Продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 3,5 г кетона (VII), выход 32%, т. кип. 97–99° при 7 мм,  $n_D^{20}$  1,46-5. Т. пл. смешанной пробы семикарбазона с предыдущим образцом не дает депрессии.

*2,2-Диметил-4-этинил-4-ацетокситетрагидропиран (VI).* К раствору 0 г свежеперегнанного уксусного ангидрида и 0,7 г хлористого цинка при интенсивном перемешивании в течение 10 минут

прибавлено 33 г 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранола. Перемешивание продолжалось при комнатной температуре в течение 2 часов, затем еще 3 часа при 75—80°. К реакционной смеси прибавлен насыщенный раствор хлористого натрия (50 мл). Выделившийся слой разбавлен эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 28 г ацетата (VI), выход 66%, т. кип. 95—96° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4575;  $d_4^{20}$  1,0352.  $M_{RD}$  найдено 51,68, вычислено 52,09.

Найдено %: С 67,36; Н 8,35

$C_{11}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 67,34; Н 8,16.

2,2-Диметил-4-ацетокси-4-ацетилтетрагидропиран (VIII). К раствору 20 мл 90%-ной уксусной кислоты и 0,6 г уксуснокислой ртути при 35—40° при интенсивном перемешивании прибавлено 19 г ацетата (VI). Перемешивание продолжалось 5 часов при 40—45°. Избыток уксусной кислоты отогнан в небольшом вакууме на водяной бане, затем остаток перегнан в вакууме. Получено 17 г ацетоксикетона (VIII), выход 90%, т. кип. 115—118° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4536;  $d_4^{20}$  1,0812.  $M_{RD}$  найдено 53,61, вычислено 54,10.

Найдено %: С 62,20; Н 8,21

$C_{11}H_{16}O_4$ . Вычислено %: С 61,68; Н 8,14.

Метил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетон (IX). К раствору 70 мл 90%-ного метанола, 0,5 мл серной кислоты, 1 г сернокислой ртути прибавлено 19 г 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренилацетилен (V) и незначительное количество пирогаллола. Раствор перемешивался и нагревался при 60—65° в течение 4 часов. После обработки получено 16 г кетона (IX), выход 76%, т. кип. 92—94° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4730;  $d_4^{20}$  1,0032.  $M_{RD}$  найдено 43,08, вычислено 42,75.

Найдено %: С 69,54; Н 9,21

$C_9H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 70,13; Н 9,09.

Семикарбазон плавился при 118—120°.

Найдено %: N 19,42

$C_{10}H_{17}O_2N_3$ . Вычислено %: N 19,90.

2,2-Диметил-4- $\beta$ -диметиламинопропионилтетрагидро-4-пиранол (X). Смесь 8,4 г 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидро-4-пиранола (VII), 8 г хлоргидрата диметиламина и 10 мл 30%-ного формалина при интенсивном перемешивании нагревалась в течение полутора часов на кипящей водяной бане. Раствор подкислен соляной кислотой до слабодислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высаливались поташом. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5,1 г, выход 46%.

2,2-диметил-4-β-диметиламинопропионилтетрагидропиран-4-ола (X), т. кип. 130—132° при 3 мм; т. пл. 44—45° (из спирта).

Найдено %: N 5,64

$C_{12}H_{22}O_2N$ . Вычислено %: N 6,11.

Оксалат аминопиранола (X) плавился при 72° (из спирта).

Найдено %: N 4,56

$C_{14}H_{22}O_7N$ . Вычислено %: N 4,39.

*Диметиламиноэтил-(2,2-диметил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидро-4-пиренил)-кетон (XI, R=CH<sub>3</sub>)*. Смесь 7,8 г кетона (IX), 7 г хлоргидрата диметиламина и 8 мл 30%-ного формалина при перемешивании нагревалась в течение 2 часов при 90°. После соответствующей обработки получено 4 г аминокетона, выход 38%, т. кип. 106—108° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4812;  $d_4^{20}$  0,9926.  $MR_D$  найдено 60,34, вычислено 60,54.

Найдено %: N 7,01

$C_{12}H_{21}O_2N$ . Вычислено %: N 6,63.

*β-Диэтиламиноэтил-(2,2-диметил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидро-4-пиренил)-кетон (XI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*. Смесь 8,2 г кетона (IX), 9 г хлоргидрата диэтиламина и 8 мл 30%-ного формалина нагревалась полтора часа при 90°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущим опытам. Получено 4,2 г, выход 33%, аминокетона, т. кип. 114—115° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4785;  $d_4^{20}$  0,9646.  $MR_D$  найдено 70,16, вычислено 69,78.

Найдено %: N 6,06

$C_{14}H_{23}O_2N$ . Вычислено %: N 5,86.

*Диэтиламиноэтил-(2,2-диметил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидро-4-пиренил)-ацетилен (XII)*. В трехтубусную круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, помещено 2,1 г порошкообразного параформа и прибавлено 8 мл диэтиламина. Реакция экзотермична. После охлаждения водой прибавлено 9 г пиренилацетилена (V) в растворе 15 мл диоксана. К реакционной смеси добавлено незначительное количество сухого хлорного железа. Содержимое колбы перемешивалось и нагревалось при 85—90° в течение 13 часов, затем нейтрализовано 20%-ной серной кислотой. Половина воды и диоксана перегнаны в небольшом вакууме на водяной бане при 50°, к остатку прибавлен насыщенный раствор едкого натра. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен поташом. Получено 6,2 г аминометилпиренилацетилена (XII), выход 43%, т. кип. 113—115° при 3 мм;  $n_D^{25}$  1,4865;  $d_4^{20}$  0,9253.  $MR_D$  найдено 68,55, вычислено 68,86.

Найдено %: N 6,47

$C_{14}H_{23}ON$ . Вычислено %: N 6,30.

Оксалат плавился при 145—146°.

Найдено %: N 4,46  
 $C_{10}H_{25}O_3N$ . Вычислено %: N 4,48.

*Винил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетон (XIV)*. Смесь 27 мл метанола, 6 мл воды, 2 мл серной кислоты, 0,8 г сернокислой ртути и 6,3 г ацетиленового амина (XII) при интенсивном перемешивании нагревалась в течение 5 часов при 65—70°. Далее обработана обычным способом. Получено 1,8 г аминокетона (XI, R =  $C_2H_5$ ), т. кип. 109—113° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,4780, и 3 г винилкетона (XIV), т. кип. 84° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4900;  $d_4^{20}$  1,0072.  $MR_D$  найдено 47,66, вычислено 46,90.

Найдено %: C 71,83; H 8,40  
 $C_{10}H_{14}O_2$ . Вычислено %: C 72,28; H 8,43.  
 Семикарбазон плавился разлагаясь при 194°.

Найдено %: N 18,78  
 $C_{11}H_{17}O_2N_2$ . Вычислено %: N 18,83.

*Этил-(2,2-диметилтетрагидро-4-пиранил)-кетон (XV)*. 1,1 г свежеперегнанного винилкетона (XIV) гидрировались в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Получено 0,8 г этил-(2,2-диметилтетрагидро-4-пиранил)-кетона, выход 72%, т. кип. 100° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4505;  $d_4^{20}$  0,9524.  $MR_D$  найдено 48,05, вычислено 47,82.

Найдено %: C 70,48; H 10,64  
 $C_{10}H_{18}O_2$ . Вычислено %: C 70,59; H 10,59.

Семикарбазон плавился при 157° (из спирта).

Найдено %: N 18,66  
 $C_{11}H_{21}O_2N_2$ . Вычислено %: N 18,50.

*Диэтиламинометил-(2,2-диметил-4-ацетокситетрагидро-4-пиранил)-ацетилен (XIII)*. Смесь 1,2 г порошкообразного параформа, 4 мл диэтиламина, 10 мл диоксана, 6,2 г ацетоксиацетилен (VI) и незначительного количества сухого хлорного железа перемешивалась в течение 18 часов при 80—85°. После обычной обработки получено 3,7 г ацетоксиаминоацетилен (XIII), выход 42%, т. кип. 136—138° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4652;  $d_4^{20}$  0,9814.  $MR_D$  найдено 79,14, вычислено 79,12.

Найдено %: N 4,94  
 $C_{16}H_{27}O_3N$ . Вычислено %: N 4,98.

*Конденсация винилацетилен с кетолом (VII)*. Смесь 5 г едкого кали и 20 мл винилацетилен перемешивалась при —15° в течение 0,5 часа. Затем прибавлено 6 г кетоло (VII), и перемешивание продолжалось в течение 4 часов. Реакционная масса гидролизована 10 мл

воды при  $-10^{\circ}$ . Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован разбавленной соляной кислотой, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 3 г, выход 38,4% диола (XVI) в виде густой прозрачной массы, т. кип.  $127-128^{\circ}$  при 1 мм.

Найдено %: С 69,32; Н 9,18  
 $C_{13}H_{20}O_3$ . Вычислено %: С 69,64; Н 8,92.

*Гидрирование диола (XVI)*. 1 г диола гидрировался в растворе 15 мл этилового спирта в присутствии Pt катализатора. Водорода поглощено 0,35 л взамен 0,32 л, рассчитанных по теории. Получено 0,7 г насыщенного диола (XVII) в виде густой массы, выход 64%, т. кип.  $113^{\circ}$  при 2 мм.

Найдено %: С 68,31; Н 11,45  
 $C_{13}H_{24}O_3$ . Вычислено %: С 67,82; Н 11,30.

*Конденсация этинилпиранола (IV) с кетолом (VII)*. В 50 мл сухого эфира растворено 4,2 г этинилпиранола. К раствору прибавлено 5 г порошкообразного едкого кали. Смесь перемешивалась в течение 1 часа при  $0^{\circ}$ . Затем прибавлено 5 г кетола, и перемешивание продолжалось еще 3 часа. После обработки получено 3,4 г триола (XVIII) в виде очень гигроскопичных кристаллов, выход 36%, т. пл.  $35^{\circ}$  (из эфира).

Найдено %: С 67,00; Н 9,23  
 $C_{18}H_{30}O_5$ . Вычислено %: С 66,25; Н 9,20.

### В ы в о д ы

1. Установлено, что 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол в растворе 5%-ной серной кислоты, 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренилацетилен в растворе 90%-ной уксусной кислоты и 2,2-диметил-4-ацетокси-4-этинилтетрагидропиран в растворе 80%-ного метанола подвергаются гидратации с образованием 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропиран-4-ола, метил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетона и 2,2-диметил-4-ацетокси-4-ацетилтетрагидропирана соответственно.

2. Показано, что 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропиран-4-ол и метил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетон подвергаются аминотетрагидропирану с образованием 2,2-диметил-4, $\beta$ -диметиламинопропионилтетрагидропиран-4-ола (X) и  $\beta$ -диалкиламиноэтил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-кетонов (XI, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

3. Выяснено, что 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренилацетилен и 2,2-диметил-4-ацетокси-4-этинилтетрагидропиран в растворе диоксана в присутствии хлорного железа вступают в реакцию аминотетрагидропирану и дают диэтиламинометил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидро-4-пиренил)-ацетилен и диэтиламинометил-(2,2-диметил-4-ацетокситетрагидро-4-пиренил)-ацетилен соответственно.

4. Показано, что при гидратации ацетиленового амина (XII) образуется  $\beta$ -диэтиламинокетон, который при перегонке частично расщепляется с образованием соответствующего винилкетона (XIV):

5. При конденсации кетола (VII) с винилацетиленом и 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-олом получены ожидаемый гликоль (XVI) и триол (XVIII) соответственно.

Институт органической химии  
АН АрмянССР

Поступило 19 VI 1962

**Ս. Հ. Վարդանյան և Վ. Կ. Ժամազոբյան**

**ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ**

Հաղորդում XXXV: 2,2-դիմեթիլ-4-էթինիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլի մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրված են 2,2-դիմեթիլ-4-էթինիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլի մի քանի նոր փոխարկումների ուսումնասիրության արդյունքները:

Գարգված է, որ նշված պիրանոլը սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ 50% ծծմբական թթվի լուծույթում հիդրատացնելիս առաջանում է 2,2-դիմեթիլ-4-ացետիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլ: Այդ պիրանոլը քացալսաթթվական անհիդրիդի հետ ցինկի դիքլորիդի ներկայությամբ տաքացնելիս ստացված է 2,2-դիմեթիլ-4-ացետոքսի-4-էթինիլտետրահիդրոպիրան: Վերջինս հիդրատացնելով 90% քացալսաթթվում, իսկ 2,2-դիմեթիլ- $\Delta^{4,5}$ -տետրահիդրո-4-պիրենիլացետիլենը՝ 80% -անոց մեթանոլում, համապատասխանաբար ստացված են 2,2-դիմեթիլ-4-ացետիլտետրահիդրոպիրան և մեթիլ-(2,2-դիմեթիլ- $\Delta^{4,5}$ -տետրահիդրո-4-պիրենիլ)-կետոն:

Ծույց է տրված, որ ացետիլպիրանոլը (VII) և մեթիլկետոնը (IX) ֆորմալինի ջրալին լուծույթում ենթարկվում են ամինամեթիլման, համապատասխանաբար տալով 2,2 դիմեթիլ-4,  $\beta$ -դիմեթիլամինապրոպիոնիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլ (X) և  $\beta$ -դիալկիլամինաէթիլ-(2,2-դիմեթիլ- $\Delta^{4,5}$ -տետրահիդրո-4-պիրենիլ)-կետոնները (XI,  $R = CH_3, C_2H_5$ ):

(V) և (VI) միացությունների ամինամեթիլումն իրականացված է զիօքսանի լուծույթում, երկաթի չոր տրիքլորիդի ներկայությամբ, և ստացված է զիէթիլամինամեթիլ-(2,2-դիմեթիլ- $\Delta^{4,5}$ -տետրահիդրո-4-պիրենիլ)-ացետիլեն և զիէթիլամինամեթիլ-(2,2-դիմեթիլ-4-ացետոքսիտետրահիդրո-4-պիրանիլ)-ացետիլեն: Ամինաացետիլենալին պիրանը (XII) հիդրատացման ենթարկելով ստացված է համապատասխան կետոնը (XI,  $R = C_2H_5$ ), որից թորման ժամանակ մասամբ պոկվում է զիէթիլամինը և նորմալ պրոպոլկտի հետ ստացվում է նաև համապատասխան վինիլկետոնը (XIV):

(VII) կետոլը վինիլացետիլենի և պիրանոլի (IV) հետ կոնդենսելով ստացված են դիոլ (XVI) և տրիոլ (XVIII):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. А. Терехова*, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50; ЖОХ 18, 1332 (1948).
2. *И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова*, ЖОХ 28, 78 (1956).
3. *С. А. Вартамян, Р. С. Гурли-Кевхян*, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 45 (1954).
4. *И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян*, ЖОХ 23, 1990 (1953).
5. *И. Н. Назаров, С. А. Вартамян*, ЖОХ 22, 1410 (1952).
6. *С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатян*, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
7. *И. Н. Назаров, Э. А. Мистрюков*, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 335.
8. *И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко*, ЖОХ 23, 1900 (1953);  
*И. Н. Назаров, И. В. Торгов*, ЖОХ 19, 1766 (1949).

А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян и А. А. Гамбурян

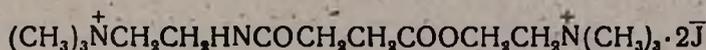
## Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот

Сообщение XXV. Диалкиламиноэтиловые эфиры диалкилсукцинамовых кислот

Дитилин является мышечным релаксантом короткого действия, что в ряде случаев оказывается необходимым и положительным фактором. Эта кратковременность действия объясняется быстро идущим ступенчатым гидролизом под действием холинэстеразы. В тех случаях, когда требуется длительная кураризация, создается необходимость вводить повторно дитилин или более длительно действующие курареподобные препараты.

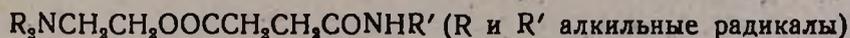
Известно, что дийодметилаты бисдиалкиламиноэтиламидов янтарной кислоты задерживают действие холинэстеразы [1], а комбинированное их применение с дитилином удлиняет действие последнего [2]. Это привело к выводу о том, что сочетание в одной молекуле аминоэфирной и аминоксидной группировок должно привести к удлинению действия дитилина.

Действительно, дийодметилат диметиламиноэтилового эфира диметиламиноэтиламида янтарной кислоты:

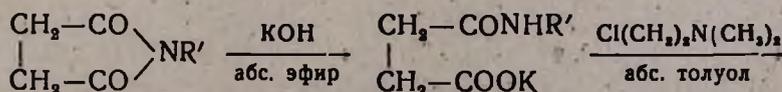


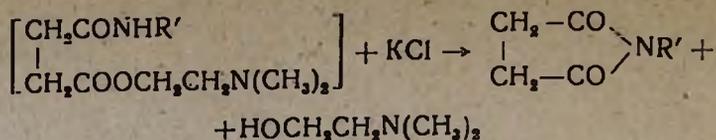
по силе и продолжительности действия оказался эффективнее дитилина [2].

В продолжение этих исследований нами осуществлена попытка синтеза диалкиламиноэтиловых эфиров алкилсукцинамовых кислот:



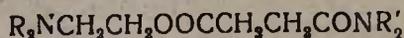
Однако в процессе образования в условиях опыта происходило отщепление элементов аминокспирта и получение алкилсукцинимидов. Хотя диалкиламиноэтиловые эфиры алкилсукцинамовых кислот получались как непосредственным нагреванием алкилсукцинамовой кислоты с аминокспиртом в абсолютном толуоле, так и взаимодействием калиевой соли алкилсукцинамовой кислоты с диалкиламиноэтилхлоридом в том же растворителе и реакцией хлорангидрида кислоты с диалкиламиноэтанолом в абсолютном бензоле:





во всех случаях единственным продуктом реакции являлись алкилсукцинимиды.

Пользуясь данными [3] о том, что дийодметилат диметиламиноэтилового эфира *N*-метил-*N*-диметиламиноэтиламида янтарной кислоты является эффективным мышечным релаксантом, мы предприняли синтез диалкиламиноэтиловых эфиров диалкилсукцинамовых кислот:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ , пиперидил

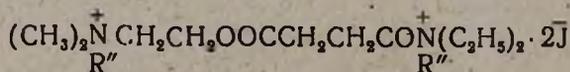
Указанные соединения синтезировались непосредственным взаимодействием аминокспирта и диалкилсукцинамовой кислоты в абсолютном толуоле.

Диалкилсукцинамовые кислоты, кроме диметилсукцинамовой [4], полученной из диметилформамида и янтарного ангидрида в присутствии каталитических количеств серной кислоты, синтезировались взаимодействием янтарного ангидрида с соответствующими аминами в среде абсолютного эфира.

На примере диэтиламиноэтилового эфира диэтилсукцинамовой кислоты осуществлено также получение соответствующего амидоэфира из хлорангидрида кислоты и аминокспирта в абсолютном бензоле.

При получении хлорангидрида действием хлористого тионила в эфире на диалкилсукцинамовые кислоты наблюдается образование хлоргидрата хлорангидрида диалкилсукцинамовой кислоты, что свидетельствует о проявлении основного характера амидного азота. Это подтверждено определением ионизированного хлора по Фольгарду.

Определение процентного содержания йода в йодалкилатах диалкиламиноэтиловых эфиров диалкилсукцинамовых кислот, полученных обычным путем в ацетоне, дает основание утверждать, что присоединение йодистых алкилов происходит также и по амидному азоту, в результате чего получается смесь моно- и дийодалкилатов. Поэтому йодалкилирование было осуществлено в запаянных трубках многочасовым нагреванием в ацетоне с избытком йодистого алкила. 30-ти часовое нагревание диметиламиноэтилового эфира диэтилсукцинамовой кислоты с избытком йодистого метила или этила приводило к образованию продукта присоединения йодистого метила или этила также по амидному азоту:



В разъяснение этого вопроса мы нашли указания на то, что первичные алифатические амиды (формаид, ацетаид, пропионаид

и валерамид) способны образовывать в безводном растворителе стойкие оксалаты, которые могут быть использованы даже в органическом анализе для идентификации указанных соединений [5].

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие метилсукцинамовой кислоты с диметиламиноэтанолом в абсолютном толуоле.* В реакционной колбе, снабженной водоотделителем с обратным холодильником, кипятилось 10 г (0,076 моля) метилсукцинамовой кислоты и 10 г диметиламиноэтанола в 20 мл абсолютного толуола. Завершение реакции определялось по выделившемуся в водоотделителе количеству воды (рассчитанному по реакции).

Реакционная смесь по охлаждению обрабатывалась насыщенным раствором поташа, и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфиротолуольный экстракт высушивался над сульфатом натрия. Растворитель отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Оставшееся в колбе вещество закристаллизовывалось. Получено 4,1 г вещества, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 64—65°. По литературным данным, т. пл. N-метилсукцинимида 66° [6].

Найдено %: N 12,27

Для N-метилсукцинимида  $C_5H_7O_2N$ . Вычислено %: N 12,39.

*Взаимодействие калиевой соли амилсукцинамовой кислоты с диалкиламиноэтилхлоридом.* 34 г (0,2 моля) амилсукцинимида, 12,3 г (0,22 моля) гранулированного едкого кали и 100 мл абсолютного эфира при перемешивании кипятились с обратным холодильником до тех пор, пока едкое кали не прореагировало. После отгонки эфира к остатку добавлялось 200 мл абсолютного толуола и, когда некоторое количество толуола было отогнано до получения прозрачного отгона, приливалось 25 г диметиламиноэтилхлорида. Реакционная смесь кипятилась в течение 18 часов и по охлаждении к ней добавлялась вода до растворения образовавшегося хлористого калия. Продукт реакции экстрагировался эфиром. От эфиротолуольного экстракта отгонялся растворитель, остаток перегонялся в вакууме. Получено 18,2 г N-амилсукцинимида с т. кип. 124°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4700;  $d_4^{20}$  1,042. По литературным данным [7], 123°/3 мм;  $d_4^{20}$  1,032;  $n_D^{20}$  1,4710.

Найдено %: N 8,00

$C_9H_{15}O_2N$ . Вычислено %: N 8,28.

*Взаимодействие хлорангидрида бутилсукцинамовой кислоты с диэтиламиноэтанолом.* Хлорангидрид бутилсукцинамовой кислоты, полученный взаимодействием 8 г кислоты (0,046 моля) и 6,6 г хлористого тионила в 50 мл абсолютного эфира, вводился в реакцию с 12 г (0,1 моля) диэтиламиноэтанола в 50 мл абсолютного бензола. Кипя-

чением реакционной смеси в течение 4 часов и затем обработкой насыщенным раствором поташа из эфирного экстракта получено 4,4 г вещества, т. кип.  $117^{\circ}/4$  мм;  $d_4^{20}$  1,059;  $n_D^{20}$  1,4673. По литературным данным [8], т. кип.  $80-82^{\circ}/0,5$  мм;  $137-139^{\circ}/12$  мм;  $d_4^{20}$  1,056;  $n_D^{20}$  1,4720.

Найдено %: N 8,75  
 $C_8H_{13}O_2N$ . Вычислено %: N 9,03.

*Диалкиламиноэтиловые эфиры диалкилсукцинамовых кислот.*

а) В круглодонную 0,1 л колбу, снабженную водоотделителем, помещалось 0,1 моля диалкилсукцинамовой кислоты, 0,2 моля диалкиламиноэтанола и 30—35 мл абсолютного толуола. Нагревание проводилось на колбонагревателе и длилось в течение 3—4 часов (до прекращения образования капелек воды). Затем реакционная смесь обрабатывалась 15—18%-ной соляной кислотой до кислой реакции. Воднокислый слой промывался эфиром и обрабатывался насыщенным раствором поташа.

Продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфиро-толуольный экстракт высушивался над обезвоженным сульфатом натрия. Эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа полученных эфиров сведены в таблицу 1.

б) Реакционная смесь, состоящая из 10,4 г (0,06 моля) диэтилсукцинамовой кислоты, 8,4 г хлористого тионила и 100 мл абсолютного эфира, оставлялась на ночь, а затем кипятилась 2 часа. Эфир отгонялся. Для удаления остатков хлористого тионила добавлялся абсолютный бензол и отгонялся в вакууме водоструйного насоса. После промывки абсолютным эфиром полученный кристаллический продукт помещался в вакуум-эксикатор.

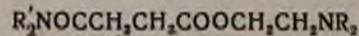
Образование хлоргидрата хлорангидрида диэтилсукцинамовой кислоты свидетельствуется следующими данными определения ионизированного хлора по Фольгарду: навеска 7,820 мг, количество израсходованного 0,01 н.  $Hg(NO_3)_2$  3,86 мл.

Найдено %: Cl 15,40  
 $C_8H_{14}ClNO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 15,51.

Для получения диметиламиноэтилового эфира хлоргидрат хлорангидрида вводился в реакцию с 11 г диметиламиноэтанола (1:2) в 50 мл абсолютного бензола.

Реакционная смесь кипятилась в течение 4—5 часов, затем обрабатывалась насыщенным раствором поташа, и продукт реакции экстрагировался эфиром. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,5 г аминоэфира, т. кип.  $160^{\circ}/2$  мм. Выход 40%, считая на взятую диэтилсукцинамовую кислоту:

Таблица 1



R'	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		А н а л и з в %						Т. пл. солей	
						найдено	вычислено	С		Н		N		Йодмети- латов	Йодэтила- тов
								найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61	154/3	1,4600	1,0721	55,239	57,925	55,96	55,55	9,21	9,25	12,66	12,96	240	176
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	50	161/3	1,4565	1,0358	64,163	66,431	59,72	59,05	9,58	9,83	11,47	11,25	232	190
C <sub>1</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	44	171/3	1,4670	1,0371	74,472	76,397	61,63	61,76	10,02	10,29	9,99	10,29	228	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	48	182/2	1,4630	1,0013	82,623	84,903	64,46	64,03	10,49	10,66	9,46	9,33	225	189
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	58	191/2	1,4770	1,0906	68,849	66,394	60,84	60,93	8,98	9,30	10,74	10,93	238	279
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	156/2	1,4565	1,0211	65,092	66,431	59,20	59,01	9,95	9,83	11,20	11,40	136	160
C <sub>1</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	165/2	1,4530	0,9917	74,222	75,667	61,91	61,70	10,69	10,29	10,03	10,29	142	168
C <sub>1</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	47	192/4	1,4555	0,9770	83,494	84,903	63,78	64,00	10,94	10,66	9,60	9,33	134	159
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62	208/4,5	1,4540	0,9657	92,111	94,139	65,61	65,85	10,97	10,90	8,50	8,52	140	164
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46,6	174/2	1,4650	1,0166	77,329	78,095	62,81	63,38	9,43	9,85	10,00	9,85	138	158

**Йодалкилаты.** В трубку из стекла „Пирекс“ помещались 0,01 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилового эфира диалкилсукцинамовой кислоты и 5-кратное количество от веса амидоэфира йодистого алкила в 15—20 мл абсолютного ацетона.

После прекращения самопроизвольно идущей реакции трубки запаивались и на водяной бане нагревались около 30 часов.

По истечении этого времени кристаллический йодалкилат отфильтровывался, дважды промывался на фильтре небольшим количеством холодного абсолютного ацетона и высушивался в вакуум-экскваторе над хлористым кальцием.

Определение процентного содержания углерода, водорода, а также йода по Фольгарду дает следующие результаты:

Вычислено %:	J	C	H
для моно- $C_{14}H_{20}O_3N_2J$	31,75	42,00	7,25
для дийодэтилата $C_{16}H_{24}O_3N_2J_2$	45,66	34,53	6,11
Найдено %:	45,58	34,09	6,10
Вычислено %:			
для моно- $C_{13}H_{17}O_3N_2J$	32,90	40,41	6,99
для дийодметилата $C_{14}H_{20}O_3N_2J_2$	48,10	31,62	5,68
Найдено %:	47,98	31,21	6,18

Сходные данные получены для остальных синтезируемых соединений.

### В ы в о д ы

1. Непосредственным взаимодействием диалкилсукцинамовых кислот с диалкиламиноэтанолами в среде абсолютного толуола получено 10 неописанных аминоэфиров диалкилсукцинамовых кислот.

2. Диалкиламиноэтиловые эфиры моноалкилсукцинамовых кислот в условиях проведенного эксперимента отщепляют элементы аминок спирта, переходя в соответствующие алкилсукцинимиды.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 16 III 1962

Ս. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Ն. Ա. ԲԱԲԻՅԱՆ և Հ. Հ. ԳԱՄԲՐԻՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXV: Դիալկիլամիդասարքրվի դիալկիլամինատիկտարերներ

Ա մ փ ո փ ու մ

Դիալկիլնը (սաթաթթվի դիմեթիլամինատիկտարերի դիլոդմեթիլատը) կարճատև ազդեցութիւն ունեցող մկանային ունեցանտ է: Հստ գրական

որոշ տվյալների նրա և սաթաթթվի բխողիալիլամինաէթիլամիդի համատեղ օգտագործումը դիտիլինի ազդեցութիւնը դարձնում է ավելի տեւական: Ազդեցութեան տեղութեան մեծացում նկատվում է նաև սաթաթթվի նախկինում մեր սինթեզած դիալիլամինաէթիլամիդի դիալիլամինաէթիլէսթեր դիլոգմէթիլատների գործադրութեան զեպքում:

Ելնելով այդ տվյալներից մենք մեզ նպատակ դրեցինք զուգակցել ալիլամիդային և ամինաէսթերային խմբերը միևնույն միացութեան մեջ, արսինքն սինթեզել ակիլ- և դիալիլամիդասաթաթթուների դիալիլամինաալիլէսթերներ:

Պարզվեց, որ ալիլամիդասաթաթթուները կամ նրանց քլորանհիդրիդները ամինասպիրտների հետ տաքացնելիս, ինչպես նաև ալիլամիդասաթաթթուների կալիումական աղերը դիալիլամինաէթիլքլորիդի հետ փոխազդեցութեան մեջ դնելիս ստացվում են ոչ թե ամիդաէսթերներ, այլ սաթաթթվի N-ակիլիմիդներ:

Դիալիլամիդասաթաթթուների և ամինասպիրտների միջև ղեկակցիան ընթանում է նորմալ ձևով և փոխազդեցութեան հետևանքով ստացվում են սաթաթթվի համապատասխան ամիդաէսթերներ:

Դիէթիլամիդասաթաթթվի դիէթիլամինաէթիլէսթերները սինթեզված են նաև համապատասխան քլորանհիդրիդի և ամինասպիրտի փոխազդեցութեան միջոցով, ընդ որում թիոնիլի քլորիդի փոխազդեցութեան ժամանակ ստացվում են համապատասխան քլորանհիդրիդների քլորհիդրատներ:

Սինթեզված ամինաէսթերները ացետոնի միջավայրում ալիլլոդիդների հետ փակված խողովակում տաքացնելիս՝ ստացվում են բլուրեղալին ածանցյալներ, որոնց մեջ ըստ անալիզի տվյալների, լուրաքանչլուր ամիդաէսթեր միացած է ալիլլոդիդի երկու մոլեկուլների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. P. Phyllips, J. Am. Chem. Soc. 73, 5822 (1951).
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Дитилин и опыт его клинического применения. АН АрмССР, Ереван, 1957.
3. H. Wunderlitch, Герм. пат. 14764 (1958) [С. А. 53, 1123а (1959)].
4. C. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc. 76, 1373 (1954).
5. C. A. Mackenzie, W. T. Rawles, Ind. Eng. Chem. Anal. 12, 7378 (1940) [С. А. 35, 708<sup>a</sup> (1941)].
6. J. G. Labruto, Gazz. Chim. Ital. 63, 266 (1933) [С. А. 27, 3926 (1933)].
7. L. M. Rice, E. E. Reid, C. H. Grojan, J. Org. Chem. 19, 886 (1954); B. Wojcik, H. Adkins, J. Chem. Soc. 58, 2419 (1934).
8. G. B. Hoey, C. T. Lester, J. Am. Chem. Soc. 73, 4473 (1951).



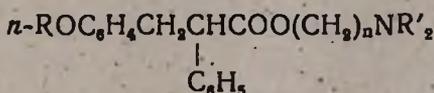
Օ. Լ. Միճոյան և Յ. Ք. Բագճարյան

## Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение XXIV. Диалкиламиноалкиловые эфиры *n*-алкоксибензилфенил-  
уксусных кислот

Исследование спазмолитической активности диалкиламиноалкило-  
вых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот и аминоэфиров различных  
замещенных уксусных кислот выявило ряд таких активных препаратов,  
как ганглерон [1], арпенал [2], ципенам [3], квателерон [4], а также  
показало, что ряд диалкиламиноалкиловых эфиров ди- и тризамещен-  
ных уксусных кислот, в частности содержащих бензильный и фениль-  
ный радикалы, обладает выраженным мускаринолитическим и ган-  
глиоблокирующим действием [5].

Исходя из этих данных, нами синтезирован гомологический ряд  
диалкиламиноалкиловых эфиров *n*-алкоксибензилфенилуксусных кис-  
лот со следующей общей формулой:



$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$   
 $R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; n = 2, 3$

Для получения *n*-алкоксибензилфенилуксусных кислот мы исхо-  
дили из фенилмалонового эфира [6], введение второго заместителя в  
который осуществлялось через литиевое производное в абсолютном  
бензоле или толуоле. Литийфенилмалоновый эфир получен действием  
гидрида лития на фенилмалоновый эфир в указанных растворителях.

Опыты показали, что алкилирование фенилмалонового эфира в  
этом случае идет гладко с выходами порядка 60—79%.

В противоположность аналогично проведенной реакции пропила-  
цетоуксусного эфира с *n*-алкоксибензилхлоридами, где в качестве  
щелочного конденсирующего средства применен также гидрид ли-  
тия [7], здесь реакция протекает медленнее, поэтому ее можно про-  
водить в отсутствие азота и при нагревании реакционной смеси. При-  
менение толуола в качестве растворителя повышает выход продуктов  
реакции. Так, диэтиловые эфиры *n*-алкоксибензилфенилмалоновых  
кислот в абсолютном бензоле получают с выходами 60—69%, а в  
абсолютном толуоле 72—79%, соответственно.

В результате синтезировано восемь диэтиловых эфиров *п*-алкоксибензилфенилмалоновых кислот, которые гидролизом 50% ной спиртовой щелочью и последующим декарбоксилированием переведены в *п*-алкоксибензилфенилуксусные кислоты с выходами порядка 81—91% от теоретического. Из восьми *п*-алкоксибензилфенилуксусных кислот только *п*-метоксибензилфенилуксусная кислота была получена по методу Перкина [8] конденсацией *п*-метоксибензальдегида с натриевой солью фенилуксусной кислоты и дальнейшим восстановлением  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -(*п*-метоксифенил)-акриловой кислоты амальгамой натрия в 50%-ной уксусной кислоте или каталитически над никелем Ренея при 90—100° при 60 атм.

Взаимодействием *п*-алкоксибензилфенилуксусных кислот с диэтиламинопропилхлоридом в среде изопропилового спирта получены диэтиламинопропиловые эфиры; остальные аминоэфиры получены из соответствующих хлорангидридов и аминоспиртов в среде абсолютного бензола. Хлорангидриды *п*-алкоксибензилфенилуксусных кислот с хорошими выходами получены с помощью хлористого тионила в хлороформе\*.

Предварительные фармакологические исследования хлоргидратов аминоэфиров *п*-алкоксибензилфенилуксусных кислот свидетельствуют о том, что они обладают выраженным спазмолитическим, а также противосудорожным действием.

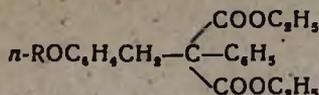
### Экспериментальная часть

*Диэтиловые эфиры п-алкоксибензилфенилмалоновых кислот.* К 2,5 г (0,31 моля) гидрида лития в 100 мл абсолютного бензола при перемешивании приливают при комнатной температуре в течение 1—1,5 часов 64,0 г (0,27 моля) свежеперегнанного диэтилового эфира фенилмалоновой кислоты (т. кип. 163—165°/12 мм) в 50 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят, продолжая перемешивание до тех пор, пока весь гидрид лития не прореагирует. Затем прибавляют в течение 40—50 минут 0,25 моля свежеперегнанного *п*-алкоксибензилхлорида в 50 мл абсолютного бензола и реакционную смесь кипятят в течение 18 часов (температура бани 115—120°). По охлаждении по каплям прибавляют 100 мл воды, отделяют бензольный слой, водный—экстрагируют 300 мл эфира. Соединенный эфир-бензольный экстракт сушат над обезвоженным сульфатом натрия. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические константы диэтиловых эфиров *п*-алкоксибензилфенилмалоновых кислот сведены в таблицу 1.

\* Элементарный анализ всех описанных соединений произведен в аналитической лаборатории ИТОХ АН АРМССР С. Н. Тонакянян и Р. А. Мергоян.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Анализ в %			
					найдено	вычислено	С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	62,1	204—206/1	1,1353	1,5342	97,59	96,93	71,00	70,78	6,71	6,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,7	222—227/5	1,1189	1,5285	102,02	101,55	71,33	71,35	7,02	7,02
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,0	232—238/5	1,1080	1,5250	106,31	106,20	71,90	71,87	7,21	7,31
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63,8	240—245/3	1,0935	1,5214	111,02	110,80	72,12	72,36	7,25	7,53
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60,0	242—246/2	1,0802	1,5196	116,00	115,40	72,90	72,81	8,07	7,76
изо-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	72,9	230—235/5	1,1039	1,5240	106,54	106,20	72,10	71,87	7,36	7,31
изо-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	75,3	240—245/5	1,0913	1,5210	111,18	110,80	72,38	72,36	7,23	7,53
изо-C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	79,6	245—250/5	1,0742	1,5180	116,41	115,40	72,57	72,81	7,79	7,76

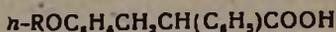
*p*-Алкоксибензилфенилуксусные кислоты. 0,16 моля этилового эфира *p*-алкоксибензилфенилмалоновой кислоты и 0,5 моля едкого натра, растворенного в 100 мл 50%-ного этилового спирта, при перемешивании кипятят в течение 10—12 часов. Спирт отгоняют и по охлаждении к остатку приливают 100 мл воды, экстрагируют эфиром, а водный остаток подкисляют 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции. Выделившееся кристаллическое вещество экстрагируют 300 мл эфира и эфирный экстракт высушивают над обезвоженным сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, кристаллический остаток нагревают (температура масляной бани 160°) до полного удаления остатков углекислого газа. По охлаждении полученный продукт перекристаллизовывают из смеси бензола с петролейным эфиром. Температуры плавления и выходы *p*-алкоксибензилфенилуксусных кислот сведены в таблицу 2.

*Хлорангидриды p*-алкоксибензилфенилуксусных кислот. Смесь 0,08 моля *p*-алкоксибензилфенилуксусной кислоты в 50 мл сухого хлороформа и 12,4 г (0,10 моля) хлористого тионила кипятят в течение 6—8 часов. Хлороформ отгоняют. Для удаления остатка хлористого тионила добавляют 50 мл хлороформа и снова отгоняют. Остаток в колбе закристаллизовывается.

Выходы и температуры плавления полученных хлорангидридов приведены в таблице 3.

*Диалкиламиноэтиловые эфиры p*-алкоксибензилфенилуксусных кислот. К 0,04 моля хлорангидрида *p*-алкоксибензилфенилуксусной кислоты в 30 мл абсолютного бензола добавляют 0,08 моля диалкиламиноэтанола в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь кипятят в течение 4—6 часов (температура масляной бани 105—110°),

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %			
			С		Н	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	81,0	120—121	75,23	75,00	6,35	6,25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89,7	145—146	75,73	75,55	6,94	6,66
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73,4	106—108	76,18	76,05	7,32	7,04
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91,8	92—93	76,21	76,51	7,53	7,38
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	81,2	67—69	77,15	76,92	7,51	7,69
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,4	101—103	76,45	76,05	6,72	7,04
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82,4	83—85	76,08	76,51	7,56	7,38
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87,5	73—75	76,57	76,92	7,67	7,69

по охлаждении обрабатывают насыщенным раствором поташа, бензольный слой отделяют, водный экстрагируют бензолом. Соединенные

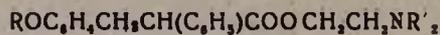
Таблица 3  
 $n\text{-ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCl}$

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм
CH <sub>3</sub>	93,4	63—64	205—207/5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93,8		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93,8	50—52	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,0	41—42	210—213/3
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,9		
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,1		205—207/8
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91,1		190—192/2
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	94,6		210—212/2

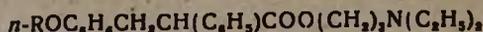
бензольные экстракты высушивают над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных аминоэфиров сведены в таблицу 4.

*Диэтиламинопропиловые эфиры п-алкоксибензилфенилуксусных кислот.* Смесь 0,04 моля п-алкоксибензилфенилуксусной кислоты в 50 мл абсолютного изопропилового спирта и 0,05 моля свежеперегнанного γ-диэтиламинопропилхлорида кипятят (температура масляной бани 100—

110°) в течение 12—15 часов. После отгонки изопропилового спирта остаток обрабатывают 40%-ным раствором карбоната калия. Продукт реакции экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы кислот сведены в таблицу 5. Для характеристики и проведения биологических испытаний полученные аминоэфиры (см. таблицы 4, 5) переведены в хлоргидраты.



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		А н а л и з и %					
						найдено	вычислено	C		H		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	97,6	223—226/5	1,0794	1,5370	94,72	94,59	72,95	73,39	7,25	7,64	4,55	4,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	82,2	215—218/1	1,0648	1,5315	99,26	99,21	74,19	73,90	7,84	7,91	4,37	4,10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	72,6	220—224/1	1,0511	1,5280	104,12	103,83	74,31	74,36	8,30	8,16	4,09	3,94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	94,8	230—233/2	1,0403	1,5256	108,93	108,45	74,85	74,79	8,27	8,40	3,99	3,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	97,3	240—242/4	1,0313	1,5230	113,60	113,07	75,01	75,19	8,29	8,61	3,55	3,65
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	94,8	220—222/4	1,0484	1,5260	104,05	103,83	74,40	74,36	8,38	8,16	4,20	3,94
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88,7	215—217/1	1,0404	1,5250	108,82	108,45	74,80	74,79	8,40	8,40	3,32	3,79
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88,6	240—242/5	1,0319	1,5230	113,64	113,07	75,20	75,19	8,61	8,46	3,88	3,65
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,4	213—216/0,5	1,0661	1,5335	103,83	103,55	74,36	74,34	8,17	7,83	3,94	4,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98,3	228—230/3	1,0450	1,5260	108,45	108,52	74,79	74,54	8,40	7,78	3,79	3,94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89,6	238—240/4	1,0369	1,5224	113,07	112,91	75,19	75,10	8,61	8,61	3,65	3,43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96,0	240—245/4	1,0319	1,5230	117,68	117,68	75,56	75,66	8,81	8,58	3,52	3,78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89,5	245—247/4	1,0283	1,5194	122,30	121,54	75,91	75,58	9,00	9,09	3,40	3,59
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92,0	245—250/10	1,0314	1,5230	113,07	113,56	75,19	75,46	8,61	7,96	3,65	3,88
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95,6	237—240/5	1,0247	1,5200	117,68	117,92	75,56	75,28	8,81	9,00	3,52	3,33
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,7	244—246/6	1,0191	1,5176	122,30	122,82	75,91	75,89	9,00	9,01	3,40	3,61



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Анализ в %					
					найдено	вычислено	С		Н		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	88,8	225—228/3	1,0508	1,5270	108,08	108,45	74,69	74,79	8,63	8,40	3,93	3,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,9	230—233/3	1,0411	1,5223	112,49	113,07	75,30	75,19	9,00	8,61	3,43	3,65
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92,3	238—241/3	1,0308	1,5200	117,46	117,68	75,81	75,56	8,49	8,81	3,55	3,52
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91,2	244—247/2	1,0197	1,5170	122,08	122,30	76,21	75,91	9,22	9,00	3,54	3,40
C <sub>5</sub> C <sub>11</sub>	88,2	255—258/3	1,0111	1,5150	126,92	126,92	76,47	76,23	9,15	9,17	3,68	3,29
изо-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	79,1	230—233/3	1,0231	1,5190	117,92	117,68	75,65	75,56	8,92	8,81	3,68	3,52
изо-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	93,0	245—247/4	0,0160	1,5174	122,61	122,30	75,99	75,91	8,92	9,00	3,66	3,40
изо-C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	89,0	265—268/10	1,0122	1,5150	126,79	126,92	76,49	76,23	9,26	9,17	3,48	3,29

### Выводы

1. Синтезировано 24 диалкиламиноалкиловых эфира *n*-алкоксибензилфенилуксусных кислот, из коих 22 описываются впервые.

2. Алкилирование фенилмалонового эфира *n*-алкоксибензилхлоридами впервые проведено в присутствии гидрида лития в качестве щелочного конденсирующего средства. Всего получено 8 *n*-алкоксибензилфенилуксусных кислот, из коих 7 неописанных.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 4 VIII 1962

### Հ. Լ. Մճջոյան և Է. Ռ. Բաղդասարյան

## ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱՎՎԱԾ ՔԱՅԱԽԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXIV: պ-Ալկոքսիբենզիլֆենիլքացախաբբուցների մի քանի դիակիլամինալիկիլետսերներ

### Ա մ փ ո փ ո լ ո մ

պ-Ալկոքսիբենզոաթթվի և տեղակալված քացախաթթուների մի շարք դիակիլամինալիկիլետսերների սպազմալիտիկ հատկությունների ուսումնասիրությունների շնորհիվ հայտնարեվել են մի շարք ակտիվ պրեպարատներ՝ գանգլիոն, արպինալ, ցիպենամ, կվատելերոն ինչպես նաև պարզվել է, որ դիֆենիլ- և դիբենզիլքացախաթթուների ամինաէսթերներն ունեն մուսկաբինալիտիկ և գանգլիաները բլոկադալի ենթարկող հատկություններ:

Ելնելով այս տվյալներից մենք սինթեզեցինք պ-ալկոքսիբենզիլֆենիլքացախաթթուների մի շարք ամինաէսթերներ, իրեն ելանյութ օգտագործել

ենք ֆենիլմալոնաթթվի էսթերը, որի մեջ ալկոքսիբենզիլ ռադիկալը մտցրել ենք այն փոխադրեցուցության մեջ ղնելով պ-ալկոքսիբենզիլ քլորիդների հետ, լիթիումի հիդրիդի ներկալությանը, բենզոլի կամ առլուոլի միջավայրում: Այդ ձևով սինթեզել ենք 8 պ-ալկոքսիբենզիլֆենիլմալոնաթթվական էթիլէսթերներ:

Այդ էսթերների սառոնացման և հետագա դեկարբոքսիման միջոցով ստացել ենք համապատասխան պ-ալկոքսիբենզիլֆենիլքացախաթթուներ, որոնք թրոնիլի քլորիդի ազդեցությամբ փոխարկված են քլորանհիդրիդներ: Վերջիններս և դիալկիլամինաէթանոլների փոխադրեցուցության միջոցով ստացել ենք համապատասխան դիալկիլամինաէթիլէսթերներ:

պ-Ալկոքսիբենզիլֆենիլքացախաթթուների դիէթիլամինապրոպիլէսթերները սինթեզել ենք համապատասխան թթուները փոխադրեցուցության մեջ ղնելով դիէթիլամինապրոպիլ քլորիդի հետ: Ընդամենը սինթեզված են 24 ամինաէսթերներ, որոնցից 22-ը նկարագրվում են առաջին անգամ: Այդ ամինաէսթերների քլորջրածնական աղերի նախնական ստուգումները ցույց են տվել, որ նրանք ունեն որոշակիորեն արտահայտված սպազմալիտիկ, ինչպես նաև հակացնցումալին ազդեցություն:

Սինթեզված միացությունների ելքերը և որոշ ֆիզիկա-քիմիական հատատուները բերված են աղյուսակներում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 18, 75 (1954); Ганглерон и опыт его клинического применения. АН АрмССР, Ереван, 1959.
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР 21, 129 (1955); 25, 161, 180, 219 (1957); К. Г. Цирк, Т. Н. Корчинская, Е. П. Успенская, Труды 1 Ленинградского медицинского института имени И. П. Павлова (1957).
3. В. М. Авакян. Изв. АН АрмССР (биолог. науки) 14, 73 (1961); А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Азбалаян, ДАН АрмССР 27, 93 (1958).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР 24, 105 (1957); Н. Е. Акопян, Р. А. Александрян, Фармакология и токсикология 4, 316 (1960).
5. Wagner-Young, *Ar. Gel*, Ber. 72, 1551 (1939).
6. Синтезы органических препаратов 2, 599 (1949).
7. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 357 (1962).
8. В. М. Федосова, О. Ю. Магидсон, ЖОХ 24, 692 (1954); 28, 3475 (1956).

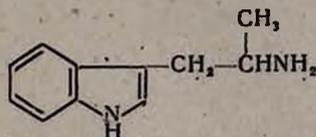


А. В. Мхитарян, А. А. Когодовская, А. Г. Терзян и Г. Т. Татевосян

## Производные индола

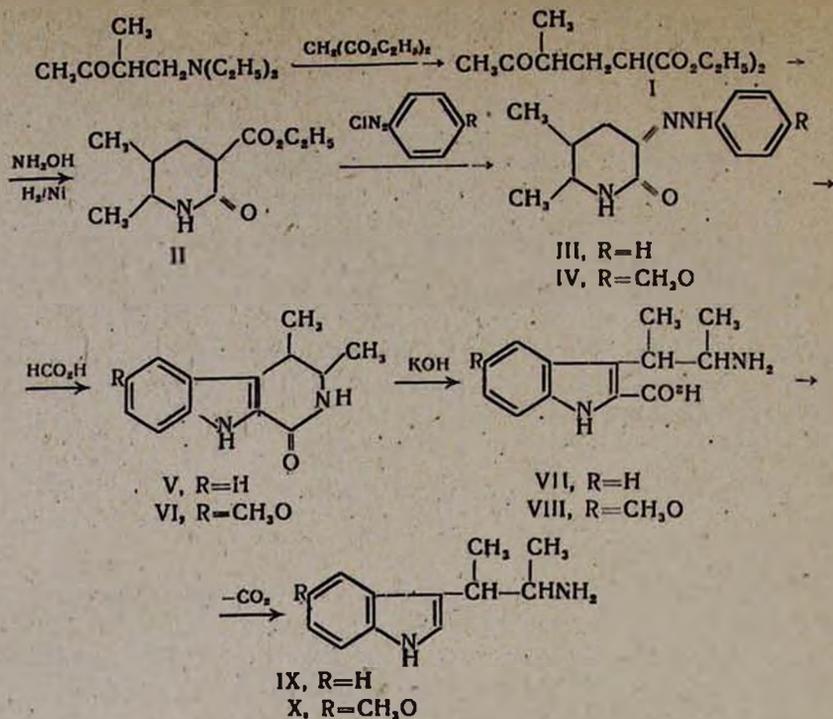
Сообщение IX.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Диметилтриптамин и его 5-метоксипроизводное

Исследование биологических свойств замещенных триптаминов показало, что амины этой группы, содержащие метильную группу в  $\alpha$ -положении боковой цепи



подобно их структурным аналогам в ряду  $\beta$ -фенилэтиламинов, устойчивы по отношению к аминоксидазе и являются ингибиторами этого фермента [1, 2]. Представлялось интересным выяснить влияние на биологические свойства  $\alpha$ -метилтриптамина второй метильной группы, находящейся в  $\beta$ -положении боковой цепи. С этой целью был осуществлен описываемый ниже синтез  $\alpha, \beta$ -диметилтриптамина и его 5-метоксипроизводного, выполненный с помощью видоизмененного метода Абрамовича и Шапиро [3], использованного ранее для получения незамещенного и метоксилированного в положении 5  $\alpha$ -метилтриптамина [2].

Ключевым промежуточным веществом являлся 3-карбэтокси-5,6-диметилпиперидон-2 (II), синтезированный следующим путем: 3-метил-4-диэтиламинобутанон-2 был конденсирован по Манних-Робинсону с малоновым эфиром в присутствии алкоголята натрия. 2-Метил-3-кетобутилмалоновый эфир (I), полученный с выходом в 49,4%, был переведен в оксим взаимодействием с солянокислым гидроксиламином в присутствии поташа в водно-спиртовой среде. Так как оксим кетозэфира (I), не был получен в кристаллическом виде и не мог быть перегнан в вакууме, он был подвергнут каталитической гидрогенизации в сыром виде. Гидрогенизация оксима проводилась в спиртовом растворе в присутствии никеля на окиси хрома при 80° и 100 атм. давления. Продукт восстановительной циклизации—2-карбэтокси-5,6-диметилпиперидон-2 (II) был получен с выходом в 39,8%. Наряду с кристаллическим продуктом образовалось значительное количество вязкого масла, пока не изученного. Возможно, что это масло наряду с другими побочными продуктами содержит отличные от выделенного в чистом виде кристаллического стереоизомера другие стереоизомеры 3-карбэтокси-5,6-диметилпиперидона-2, имеющего в молекуле три асимметрических атома углерода:



Конденсацией замещенного карбоксипиперидона (II) с хлористым фенилдиазонием и с хлористым *p*-метоксифенилдиазонием были получены 3-фенилгидразон (III) и 3-*p*-метоксифенилгидразон (IV) 2,3-диоксо-5,6-диметилпиперидина с выходами в 86,9 и соответственно 69,1%. В фенилгидразонах (III) и (IV), как и во всех дальнейших продуктах синтеза, содержится по два асимметрических атома углерода; однако каждый из двух фенилгидразонов, а также и последующие промежуточные вещества и конечные продукты синтеза были выделены только в одной из двух возможных диастереоизомерных форм.

Кипячением фенилгидразонов (III) и (IV) с 85%-ной муравьиной кислотой с выходами в 62 и 45,2% получены 3-оксо-5,6-диметил-3,4,5,6-тетрагидро- $\beta$ -карболин (V) и его 10-метоксипроизводное (VI). Гидролиз лактамов (V) и (VI) проводился кипячением с водно-спиртовым раствором едкого кали;  $\alpha$ , $\beta$ -диметилтриптамин-2-карбоновая кислота (VII) и 5-метоксипроизводное этой кислоты (VIII) получены с выходами в 60,4 и соответственно 52,2%. Аминокислоты декарбоксилировались кипячением с 10%-ной соляной кислотой. Конечные продукты синтеза— $\alpha$ , $\beta$ -диметилтриптамин (IX) и 5-метокси- $\alpha$ , $\beta$ -диметилтриптамин (X), охарактеризованные в виде хлоргидратов и пикратов, получены с выходами в 54,5 и 36,2%. Установление конфигурации полученных диастереоизомеров будет предметом дальнейшей работы.\*

\* Элементарные анализы производились в аналитической лаборатории ИТОХ АН АрмССР С. Н. Тонакян, А. Нарекян и Л. Хачатрян.

Результаты биохимического изучения полученных аминов будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

3-Метил-4-диэтиламинобутанон-1 получен диэтиламинотетилированием метилэтилкетона по Манниху [4].

2-Метил-3-кетобутилмалоновый эфир (I). К 64,1 г аминокетона добавлено 65,4 г малонового эфира и раствор алкоголята, приготовленный из 0,54 г натрия и 13,5 мл безводного спирта. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре. Те же количества алкоголята добавлены еще трижды через каждые два дня, затем смесь подкислена соляной кислотой до слабо-кислой реакции, кетозфир (I) трижды экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт небольшим количеством воды и просушен над серноокислым натрием. Эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме; после удаления избытка малонового эфира собрано 49,3 г (49,5% теоретического количества) кетозфира в виде бесцветной жидкости, перегнавшейся в температурном интервале 138–140° при 3 мм;  $d_4^{20}$  1,0568;  $n_D^{20}$  1,4388.  $M_{RD}$  найдено 60,75, вычислено 60,71.

Найдено %: С 59,15; Н 7,95

$C_{12}H_{20}O_5$ . Вычислено %: С 58,99; Н 8,25.

3-Карбэтокси-5,6-диметилпиперидон-2 (II). К раствору 21,5 г поташа в 170 мл воды прибавлено 24,8 г солянокислого гидроксил-амина, 58 г кетозфира (I) и 250 мл спирта. Гомогенная смесь оставлена при комнатной температуре на два дня. После разбавления смеси водой образовавшийся оксим трижды экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен над серноокислым натрием. Эфир отогнан и оставшийся маслообразный оксим прогидрирован без дальнейшей очистки; 52 г сырого оксима растворены в 100 мл безводного спирта и прогидрированы при 80° и 100 мм давления в присутствии 9 г никеля на окиси хрома. После прекращения поглощения водорода раствор отфильтрован от катализатора, спирт отогнан и остаток перегнан в вакууме в интервале 140–156° при 7 мм. Фракция, перегнавшаяся при 140–147°, закристаллизовалась в приемнике. Вещество промыто гексаном. Получено 8,2 г (39,8% теоретического количества) бесцветных кристаллов с т. пл. 67–68°.

Найдено %: С 60,49; Н 8,67; N 7,01

$C_{10}H_{17}O_2N$ . Вычислено %: С 60,28; Н 8,60; N 7,03.

3-Фенилгидразон 2,3-диоксо-5,6-диметилпиперидина (III). К раствору 11 г едкого кали в 400 мл воды добавлено 37 г замещенного пиперидона (II) и смесь оставлена при комнатной температуре на 20 часов. Образовавшийся раствор отфильтрован в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и термометром. Содержимое колбы охлаждено

льдом и солью до  $-5$ ,  $-6^\circ$  и к нему при перемешивании небольшими порциями прибавлено 250 мл холодного раствора хлористого фенилдиазония, приготовленного из 17,3 г аналина, 14,5 г азотистокислого натрия и 45 мл соляной кислоты. Охлаждение смеси регулировалось так, чтобы температура ее не превышала  $0^\circ$ . Сразу же после прибавления хлористого фенилдиазония была установлена кислотность раствора рН 5, которая сохранялась в течение всего опыта. Перемешивание продолжалось еще 3 часа, после чего смесь оставлена на ночь в холодильнике. Оранжевого цвета кристаллический продукт отфильтрован, промыт водой, высушен и растерт с эфиром. Получено 7 г (86,9% теоретического количества) желтого вещества. После перекристаллизации из разбавленного спирта (кипячение с углем) светло-кремовые кристаллы плавилась при  $215^\circ$ .

Найдено %: С 68,17; Н 7,27; N 18,11  
 $C_{13}H_{17}ON_3$ . Вычислено %: С 67,50; Н 7,41; N 18,16.

*3-п-Метоксифенилгидразон 2,3-диоксо-5,6-диметилпиперидина (IV)*. Описанным выше способом из 9,2 г замещенного карбэтоксипиперидона (II) и раствора хлористого *п*-метоксифенилдиазония, приготовленного из 10,3 *п*-анизидина, 6,2 г нитрита натрия и 20 мл соляной кислоты, получено 8,3 г (68,8% теоретического количества) промытого эфиром *п*-метоксифенилгидразона. После перекристаллизации из разбавленного спирта светло-кремовые кристаллы имели т. пл.  $209-210^\circ$ .

Найдено %: С 64,20; Н 7,00; N 16,45  
 $C_{14}H_{16}O_2N_3$ . Вычислено %: С 64,37; Н 7,28; N 16,09.

*3-Оксо-5,6-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин (V)*. К 4,6 г фенилгидразона (III) прибавлено 20 мл 85%-ной муравьиной кислоты и раствор прокипячен в течение одного часа. После охлаждения прилито 50 мл воды; выпавший осадок замещенного оксотетрагидрокарболина несколько раз промыт водой, высушен на воздухе и перекристаллизован из спирта. Получено 2,63 г (62% теоретического количества) бесцветного вещества с т. пл.  $169-170^\circ$ .

Найдено %: С 73,20; Н 6,62; N 13,26  
 $C_{13}H_{14}ON_2$ . Вычислено %: С 72,87; Н 6,58; N 13,07.

*3-Оксо-5,6-диметил-10-метокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин (VI)*. Аналогичным образом из 7,1 *п*-метоксифенилгидразона (IV) с 30,5 мл муравьиной кислоты получено 3 г (45,2% теоретического количества) замещенного оксометокситетрагидрокарболина (VI) в виде бесцветных кристаллов с т. пл.  $198-200^\circ$ .

Найдено %: С 68,98; Н 6,70; N 11,26  
 $C_{14}H_{16}O_2N_3$ . Вычислено %: С 68,85; Н 6,56; N 11,47.

*2,9-Диметилтриптамин-2-карбоновая кислота (VII)*. Раствор 4,8 г замещенного оксотетрагидрокарболина (V) и 11 г едкого кали в 100 мл 50%-ного спирта кипятится с обратным холодильником в течение 9 часов. Добавлено 50 мл воды и небольшое количество активированного угля и отогнано 50 мл спирта. Раствор отфильтрован от угля и осажден постепенным прибавлением уксусной кислоты до pH 6—6,5. Осадок отфильтрован, промыт небольшим количеством воды и высушен на воздухе. Получено 3,15 г (60,4 % теоретического количества) светло-бурого вещества. После перекристаллизации из воды (кипячение с углем) бесцветные иглы имели т. пл. 247—248° (с разложением).

Найдено %: С 67,33; Н 6,80; N 11,70

$C_{13}H_{16}O_3N_2$ . Вычислено %: С 67,24; Н 6,89; N 12,06.

*5-Метокси- $\alpha,\beta$ -диметилтриптамин-2-карбоновая кислота (VIII)*. Гидролизом 2,5 г оксометокситетрагидрокарболина (VI) раствором 5,8 г едкого кали в 50 мл разбавленного спирта получено 1,4 г (52,2% теоретического количества) перекристаллизованной из воды аминокислоты (VIII) в виде бесцветных игл с т. пл. 226—227°.

Найдено %: С 64,23; Н 6,75; N 10,65

$C_{14}H_{18}O_3N_2$ . Вычислено %: С 64,12; Н 6,87; N 10,68.

*$\alpha,\beta$ -Диметилтриптамин (IX)*. Раствор 5,5 г аминокислоты (VII) в 165 мл 10%-ной соляной кислоты кипятится в течение 3 часов. Добавлен уголь, раствор отфильтрован, фильтрат промыт эфиром, подщелочен едким натром и выделившееся вещество растворено в эфире. Эфирный экстракт высушен едким кали и большая часть растворителя удалена. Из оставшегося раствора выделились кристаллы, которые были отфильтрованы и промыты небольшим количеством эфира. Получено 2,4 г (54,5% теоретического количества) бесцветных кристаллов с т. пл. 94—96°.

Найдено %: С 76,84; Н 8,54; N 15,13

$C_{12}H_{16}N_2$ . Вычислено %: С 76,59; Н 8,51; N 14,89.

*Хлоргидрат* (из эфира), т. пл. 211—213°.

Найдено %: Cl 16,04

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 15,79.

*Пикрат* (из спирта), т. пл. 204—206°.

Найдено %: N 17,08

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 16,76.

*5-Метокси- $\alpha,\beta$ -диметилтриптамин (X)*. Декарбоксилированием 1,5 г аминокислоты (VIII) кипячением с 54 мл 10%-ной соляной кислоты получено 0,45 г (36,2% теоретического количества) перекристаллизованного из эфира метоксиамины (X) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 108—109°.

Найдено %: С 71,31; Н 8,15; N 13,54  
 $C_{13}H_{18}ON_3$ . Вычислено %: С 71,56; Н 8,25; N 13,30.

*Хлоргидрат* (из эфира), т. пл. 215—216°.

Найдено %: Cl 14,06  
 $C_{13}H_{18}ON_3 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 13,94.

*Пикрат* (из спирта), т. пл. 194—195°.

Найдено %: N 15,44  
 $C_{13}H_{18}ON_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Вычислено %: N 15,65.

## В ы в о д

Разработанный ранее вариант синтеза Абрамовича и Шапиро использован для получения  $\alpha, \beta$ -диметилтриптамина и его 5-метокси-производного.

Институт тонкой органической химии  
 АН АрмССР

Поступило 23 V 196

Ս. Վ. Մխիթարյան, Ս. Ա. Կոգոզովսկայա, Ա. Գ. Բերզյան  
 և Գ. Տ. Թազևոսյան

## ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Հաղորդում IX:  $\alpha, \beta$ -Դիմեթիլտրիպտամինը և նրա 5-մեթօքսիածանցյալը

### Ա մ փ ն փ ու մ

Տեղակալված  $\beta$ -(ինդոլիլ-3)-էթիլամինների բիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ այդ շարքի ամինները, որոնք կողքի շղթայի  $\alpha$ -դիրքում պարունակում են մեթիլ խումբ, կալուն են ամինօքսիդազայի նկատմամբ և հանդիսանում են այդ ֆերմենտի ինհիբիտորներ: Հետաքրքիր էր պարզել, թե ինչ ազդեցություն կունենա  $\alpha$ -մեթիլտրիպտամինի բիոլոգիական հատկությունների վրա կողքի շղթայի  $\beta$ -դիրքում երկրորդ մեթիլ խմբի առկայությունը: Այդ հարցը պարզելու նպատակով կատարված է  $\alpha, \beta$ -դիմեթիլտրիպտամինի և նրա 5-մեթօքսիածանցյալի սինթեզը: Նշված ամինները սինթեզված են Աբրամովիչի և Շապիրոյի եղանակի մի տարբերակի օգնությամբ, որը մեր նախորդ աշխատանքում օգտագործվել է  $\alpha$ -մեթիլտրիպտամինի և 5-մեթիլ- $\alpha$ -մեթիլտրիպտամինի ստացման համար:  $\alpha, \beta$ -Դիմեթիլտրիպտամինի և նրա 5-մեթօքսիածանցյալի բիոքիմիական ուսումնասիրության արդյունքները կհաղորդվեն առանձին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. R. Vane, Brit. J. Pharmacol. Chemother. 14, 87 (1959); Е. И. Кузнец, В. С. Шапков, Л. С. Тер-Вартанян, М. Н. Преображенская, Н. Н. Суворов, Т. П. Сычева, М. Н. Шукина, ДАН СССР 130, 1231 (1961).
2. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Experientia 17, 493 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН 14, 261 (1961).
3. А. А. Abramovitch, D. Shapiro, J. Chem. Soc. 1958, 4589.
4. С. И. Лурье, ЖОХ 9, 287 (1939).

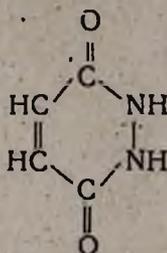


С. Г. Агбалян, А. О. Ишанян и Г. Т. Есаян

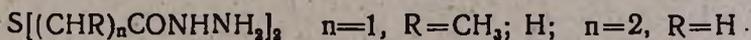
## Гидразиды тиодикарбоновых кислот

Производные гидразина обладают выраженной биологической активностью. Достаточно назвать эффективные препараты, снижающие кровяное давление, — „апресолин“ и „непресол“ [1], противотуберкулезный препарат „изониазид“.

Весьма активным препаратом, регулирующим рост растений, является циклический гидразид малеиновой кислоты [2]:

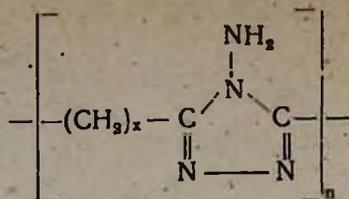


Синтез соединений, обладающих способностью стимулировать, задерживать или полностью прекращать рост растений, в настоящее время весьма актуален. Было интересно проверить гербицидные свойства гидразидов, имеющих в своем составе серу, наличие которой в некоторых пестицидах обуславливает их физиологическую активность [3]. Мы остановили свой выбор на гидразидах тиодикарбоновых кислот. Взаимодействием этиловых эфиров тиодиуксусной,  $\beta,\beta'$ -тиодипропионовой и  $\alpha,\alpha'$ -диметилтиодиуксусной кислот с избытком гидразингидрата были получены дигидразиды соответствующих кислот, имеющие следующую общую формулу:



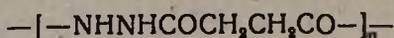
Была также сделана попытка получения циклических гидразидов тиодиуксусной и  $\alpha,\alpha'$ -диметилтиодиуксусной кислот. Приступая к синтезу этих соединений, мы исходили из тех данных, что тиодиуксусная кислота по своим химическим свойствам совершенно аналогична янтарной и глутаровой кислотам: она образует хлорангидрид лишь при действии пятихлористого фосфора, легко дает ангидрид и т. п.

Реакция дикарбоновых кислот с гидразином при температурах порядка 210–270° под давлением исследована Коршаком, Челноковой и Школиной [4]. Ими показано, что при соотношении реагирующих компонентов 2 и более молей гидразина на 1 моль дикарбоновой кислоты образуются поли-4-амино-1,2,4-триазолы, имеющие следующую общую формулу:



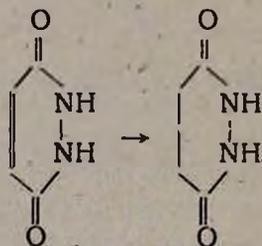
Вещества эти растворяются в воде, в некоторых органических растворителях и устойчивы к действию гидролизующих агентов.

Попытки получения циклического гидразида янтарной кислоты оказались безуспешными [5]; вместо него было получено соединение полимерного характера, имеющее определенную т. пл. и названное авторами полисукцингидразидом [6]:

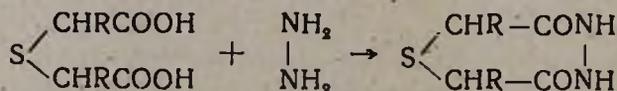


Это совершенно не растворимый продукт, для которого не найдено подходящих растворителей. Щелочь разлагает его до гидразингидрата и соли янтарной кислоты.

Циклический гидразид янтарной кислоты удалось получить лишь при восстановлении циклического гидразида малеиновой кислоты [6]:

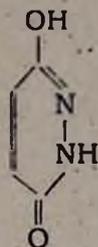


Взаимодействием эквимолекулярных количеств тиодикарбоновых кислот с гидразингидратом нам удалось получить вещества, элементарный анализ которых соответствовал предполагаемым циклическим гидразидам:



Однако по своим свойствам эти соединения скорее всего напоминают „полисукцингидразид“. Они не растворяются в воде и органических растворителях, исключая горячий диметилформамид. Необходимо отметить, что независимо от температурных условий, в которых проводился опыт, были получены одни и те же вещества, имеющие определенную точку плавления. Синтезированные гидразиды растворяются в 5%-ной горячей щелочи, а при подкислении снова выпадают в осадок. При нагревании с кислотой они разлагаются до тиодикарбоновых кислот.

Согласно литературным данным, циклический гидразид маленной кислоты по отношению к щелочам ведет себя как одноосновная кислота. Спектрографические исследования показали, что в кристаллической форме он существует в оксипиридазоновой форме [7]:

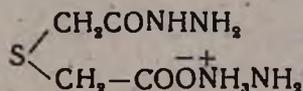


Данные спектрального анализа\* синтезированных нами гидразидов также свидетельствуют о наличии гидроксильных групп (полоса поглощения при  $3200 \text{ см}^{-1}$ ), т. е. о существовании гидразидов в таутомерной форме. Попытка определения молекулярных весов по методу Раста оказалась безуспешной, так как камфора возгоняется гораздо раньше, чем плавятся гидразиды.

Согласно данным Фойера, Бахмана и Уайта [6], „полисукцингидразид“ можно перевести действием бензолсульфохлаорида в мономер—циклический N-бензолсульфогидразид янтарной кислоты.

Аналогичная попытка с полимерными гидразидами, синтезированными нами, привела к осмолению взятого продукта.

Действием избытка гидразин-гидрата на полимерный гидразид тиодиуксусной кислоты было получено масло, из которого после испарения воды на водяной бане была получена гидразиниевая соль моногидразида тиодиуксусной кислоты:



Таким образом, взаимодействие эквимолекулярных количеств тиодикарбоновых кислот с гидразингидратом привело к получению веществ типа „полисукцингидразида“, которые по своим химическим свойствам существенно отличаются от полиаминотриазолов.

### Экспериментальная часть

*Тиодиуксусная кислота* получена по известной в литературе методике [8].

$\beta$ ,  $\beta'$ -*Тиодипропионовая кислота* получена из  $\beta$ ,  $\beta'$ -дициандиэтилсульфида [9].

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -*Диметилтиодиуксусная кислота* получена омылением диметилового эфира той же кислоты [10].

\* Спектральные исследования проведены в ИОХ АН СССР А. В. Мушегяном.

Диэтиловые эфиры тиодиуксусной и  $\beta, \beta'$ -тиодипропионовой кислот получены кипячением спиртовых растворов кислот в присутствии серной кислоты (т. кип. 155—160°/8 мм и 138—146°/3 мм).

Диметиловый эфир  $\alpha, \alpha'$ -диметилтиодиуксусной кислоты получен взаимодействием метилового эфира  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты с сульфидом натрия [10].

Дигидразид тиодиуксусной кислоты получен 10-ти часовым кипячением диэтилового эфира тиодиуксусной кислоты с избытком гидразингидрата в этиловом спирте. Выход 88,8%. Дигидразид—белые блестящие кристаллы с т. пл. 121° (из спирта).

Найдено %: N 29,26  
 $C_4H_{10}N_4O_2S$ . Вычислено %: N 29,88.

Дигидразид  $\beta, \beta'$ -тиодипропионовой кислоты получен с выходом в 91%. Белые блестящие кристаллы с т. пл. 152° (из спирта).

Найдено %: N 28,06  
 $C_6H_{14}N_4O_2S$ . Вычислено %: N 27,18.

Дигидразид  $\alpha, \alpha'$ -диметилтиодиуксусной кислоты получен в тех же условиях. Белые блестящие чешуйки с т. пл. 178—180° (из спирта), выход 78%.

Найдено %: N 27,13  
 $C_8H_{14}N_4O_2S$ . Вычислено %: N 27,18.

*Взаимодействие тиодиуксусной кислоты с гидразингидратом.* Смесь 7,5 г (0,05 моля) тиодиуксусной кислоты и 2,5 г (считая на 100%) гидразингидрата нагревали 8 часов при 130°. Прозрачный расплав постепенно кристаллизуется. Через 8 часов к охлажденной реакционной смеси прибавили 100 мл этилового спирта, прокипятили и декантировали для удаления непрореагировавших веществ. Выход 7,38 г (98,5%). Плавится с разложением при 245°. Для очистки продукт растворили в кипящем 5%-ном растворе едкого натра, затем отфильтровали и осадили концентрированной соляной кислотой.

Найдено %: N 19,18  
 $C_4H_6N_2O_2S$ . Вычислено %: N 19,36.

*Взаимодействие тиодипропионовой кислоты с гидразингидратом.* Смесь 8,9 г (0,05 моля) тиодипропионовой кислоты и 2,5 г (100%) гидразингидрата нагревали при 130° 8 часов, затем обрабатывали аналогично предыдущему опыту. Выход 8,43 г (97%), температура разложения 340°.

Найдено %: N 16,09  
 $C_6H_{10}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 16,61.

*Взаимодействие  $\alpha, \alpha'$ -диметилтиодиуксусной кислоты с гидразингидратом.* Смесь 8,9 г (0,05 моля) кислоты и 0,05 моля гид-

разингидрата нагревали при 130°. После обработки получили 6,3 г (73%) белого кристаллического вещества с т. пл. 326°. Кроме того, получено некоторое количество маслообразного вещества.

Найдено %: N 17,09

$C_8H_{10}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 16,61.

*Гидразиниевая соль моногидразида тиодиуксусной кислоты.*

14,6 г полимерного гидразида тиодиуксусной кислоты нагревали с 10 мл гидразингидрата на водяной бане 6 часов. Прозрачный раствор упарили в фарфоровой чашке на водяной бане. Образовавшуюся твердую массу перекристаллизовали из сухого метанола. Выход белого кристаллического вещества, плавящегося при 98—100° и легко растворимого в воде, 14,1 г.

Найдено %: N 30,42

$C_8H_{10}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 31,11.

### В ы в о д ы :

1. С целью испытания гербицидной активности синтезированы дигидразиды тиодиуксусной,  $\beta, \beta'$ -тиодипропионовой и  $\alpha, \alpha'$ -диметилтиодиуксусной кислот.

2. Взаимодействием эквимолекулярных количеств тиодикарбоновых кислот с гидразингидратом получены полимерные вещества, элементарный состав которых соответствует циклическим гидразидам.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 23 V 1962

Ս. Գ. Ս. Գրապլան, Ս. Հ. Նեռնյան և Հ. Ց. Մսալյան

## ԹԻՈՂԻԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մալեինաթթվի ցիկլիկ հիդրազիդը բավական ակտիվ պրեպարատ է՝ որպես բույսերի աճի կարգավորիչ: Հետաքրքիր էր ստուգել ծծումբ պարունակող հիդրազիդների հերթիցիդալին հատկությունները, քանի որ հայտնի է, որ ծծմբի առկայությունը որոշ պեստիցիդներում պայմանավորում է նրանց ֆիզիոլոգիական ակտիվությունը:

Այդ նպատակով մենք սինթեզել ենք թիոերկրքացախաթթվի,  $\beta, \beta'$ -թիոդիպրոպիոնաթթվի և  $\alpha, \alpha'$ -դիմեթիլթիոերկրքացախաթթվի երկհիդրազիդները:

Փորձել ենք նաև ստանալ թիոերկրկարոնաթթուների ցիկլիկ հիդրազիդները: Այդ թթուների և հիդրազին-հիդրատի էկվիմոլեկուլյար քանակների փոխազդեցությամբ ստացվեցին նյութեր, որոնց էլեմենտար անալիզը համապատասխանում է ենթադրյալ ցիկլիկ հիդրազիդներին: Սակայն այս միա-

ցութլուններն իրենց հատկութիւններով շատ նման են Ֆոլերի, Բախմանի և Ուալտի՝ սաթաթթվի ցիկլիկ հիդրազիդի սինթեզի ժամանակ ստացած «պոլիսովցինհիդրազիդին»:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Drusy, B. H. Ringler, *Helv. Chim. Acta* **34**, 195 (1951).
2. J. Drusy, R. Meier, K. Etchenberger, *Helv. Chim. Acta* **37**, 121 (1954).
3. С. А. Рослацева, Я. А. Мандельбаум, П. В. Попов, *Хим. пром.* **10**, 678 (1961).
4. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, *Высокомолек. соед.* **1959**, 1772; *Изв. АН СССР, ОХН* **1959**, 925.
5. Fh. Curtius, *J. pr. Chem.* [2] **92**, 80 (1915).
6. H. Feuer, G. B. Bachman, E. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4716 (1951).
7. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, *Хим. и хим. пром.* **3**, 32 (1958).
8. Ch. Barksbus, P. Landes, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 684 (1948).
9. А. Н. Кост, И. А. Лебедев, В. Г. Яшунский, *Вестник Москов. университета* **3**, 111 (1953).
10. J. M. Lovell, *J. pr. Chem.* [2] **78**, 70 (1908).



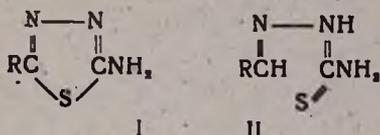
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Т. Н. Васильева  
 Л. Д. Журули и С. Г. Карагезян

## Исследования в области производных фурана

Сообщение XXVIII. Некоторые тиосемикарбазоны и семикарбазоны ряда фурана как возможные противотуберкулезные средства

Высокая активность сульфамидных препаратов при лечении различных инфекционных заболеваний побудила исследователей проверить их действие и на возбудителя туберкулеза. Исследуя противотуберкулезные свойства сульфамидных и родственных им соединений, Доммагк [1] показал, что сульфатиазол и сульфатиадиазол проявляют наиболее выраженное действие на туберкулезную палочку.

Сходность строения тиадиазолов (I) с тиосемикарбазонами (II)

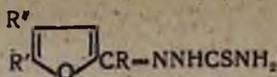


которые являются исходными продуктами для синтеза тиадиазолов, навела на мысль [2] проверить противотуберкулезные свойства этих промежуточных веществ. Так был открыт и подвергнут систематическому исследованию в поисках эффективных средств против туберкулеза новый класс соединений замещенных тиосемикарбазонов.

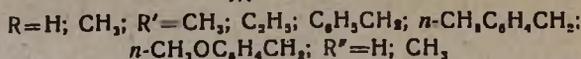
Было показано, что тиосемикарбазоны, в частности замещенных бензальдегидов, обладают выраженными противотуберкулезными свойствами. Замещение в тиосемикарбазидном остатке приводит к ослаблению активности. Из отобранных активных препаратов тиосемикарбазоны *n*-ацетидамо-, *n*-метокси-, *n*-этилсульфонбензальдегидов под названием ТВ-1, ТВ-2, ТВ-3 соответственно нашли применение в практической медицине.

На основе ароматического характера фуранового ядра представлялась интересной замена бензольного кольца фурановым, имеющим заместители в 5- и 4,5- положениях гетероцикла. Кроме того, проведенные ранее работы [3] по синтезу изоникотиноил- и пиколиноилгидразонов ряда фурана выявили вещества с высокой противотуберкулезной активностью, действующие в разведениях 1/10 000 000.

Описываемые в настоящей работе тиосемикарбазоны соответствуют общей формуле (III):



III

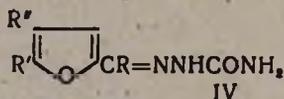


Синтез указанных соединений был легко осуществлен на основе ранее разработанных реакций по получению 5- и 4,5-замещенных фуруролов и 2-ацетилфуранов [4].

Несмотря на многочисленные попытки ацетилирования 4,5-диметилфурана в различных условиях, нам пока не удалось получить его 2-ацетилпроизводное.

Все тиосемикарбазоны получены общим методом [5] в водно-спиртовой среде взаимодействием солянокислого тиосемикарбазида с альдегидом или кетоном. Перекристаллизация производилась в основном из метанола или водного метанола.

Попутно, для сравнения противотуберкулезных свойств, были получены также их кислородные аналоги—семикарбазоны (IV):



IV

Семикарбазоны также получены аналогично—взаимодействием солянокислого семикарбазида с альдегидом или кетоном [6] в водно-спиртовой среде. Семикарбазоны 5-этил-, 4,5-диметилфурфуролов и 5-этил-2-ацетил-, 5-метоксибензил-2-ацетилфуранов были получены в присутствии ацетата натрия в водно-спиртовой среде [6]. Перекристаллизация производилась из метанола и водного метанола.

В таблицах 1 и 2 приведены формулы, данные элементарного анализа и биологической активности синтезированных соединений.

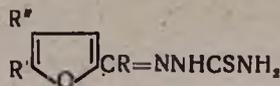
Опыты по изучению противотуберкулезной активности соединений проводились, как и в предыдущих наших работах [3], на яично-агаровой среде Герольда. Препараты растворялись в абсолютном спирте и изучались концентрации соединений с 1/1000 до 1/100 000. Контролем к опытам служила среда Герольда, содержащая 1% спарта.

С целью сравнения в опыт были включены известные противотуберкулезные средства: фтивазид, стрептомицин и синтезированный в нашем институте армазид [3]. Как опытные, так и контрольные пробы засеивались 0,1 мл эмульсии микобактерий (штаммы Academia, H<sub>17</sub>, RV, Bovinus 8, БЦЖ 67), содержащей 1 млн микробных тел в 1 мл.

Первая проверка опытов производилась через 10 дней выдерживания пробирок в термостате, а затем каждые 10 дней в течение двух месяцев.

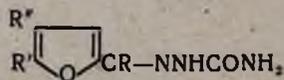
Как видно из таблиц, противотуберкулезная активность изученных нами различных семикарбазонов и тиосемикарбазонов замещенных фуранов невысокая. Однако в пределах данного ряда соединений

Таблица 1



R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з , в %								Бактериостатическая активность in vitro, разведение 1:X			
					C		H		N		S		Mycobacter. tubercul.			БЦЖ 67
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	шт. Akademia	шт. H <sub>37</sub> Rv	шт. Bov. 8	
H	CH <sub>3</sub>	H	81,5	162—164	45,87	45,81	4,95	4,94	22,93	22,69	17,50	17,61	5000	5000	5000	5000
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	78,0	148—150	48,71	49,01	5,62	5,18	21,30	21,72	16,25	16,45	5000	5000	5000	5000
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	83,4	177	48,71	48,33	5,62	5,52	21,30	21,11	16,25	16,47	5000	5000	5000	5000
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	70,1	137	51,11	51,40	6,19	5,89	19,97	20,21	15,16	14,96	5000	5000	5000	5000
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	70,3	162—163	60,15	59,92	5,05	5,30	16,27	16,59	12,35	12,32	5000	10000	10000	10000
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	70,5	153—154	61,51	61,47	5,53	5,74	15,44	15,20	11,71	11,48	10000	10000	10000	10000
H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	52,9	134—136	61,51	60,62	5,53	5,59	15,44	15,67	11,71	11,83	10000	10000	10000	10000
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	51,1	136—138	62,64	62,40	5,95	6,20	14,68	14,75	11,15	11,41	5000	5000	5000	5000
H	<i>n</i> -CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	66,1	138—140	58,06	58,16	5,22	4,91	14,58	14,85	11,07	11,28	20000	20000	20000	20000
CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	35,8	132	59,34	59,64	5,64	5,58	13,91	13,87	10,56	10,42	5000	5000	5000	5000
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,9	175—176	48,71	48,60	5,62	5,32	21,30	21,53	16,25	16,42	20000	20000	20000	20000

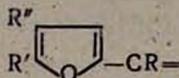
Таблица 2



R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %						Бактериостатическая активность in vitro, разведение 1:Х			
					С		Н		N		Mycobacter. tubercul.			БЦЖ 67
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	шт. Akademia	шт. H <sub>37</sub> Rv	шт. Bov. 8	
H	CH <sub>3</sub>	H	59,5	195—196	50,29	50,34	5,43	5,58	25,13	25,47	2000	2000	2000	2000
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	51,3	179—180	53,03	53,62	6,12	6,17	23,18	23,34	1000	2000	2000	2000
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	70,2	169	53,03	53,03	6,12	6,31	23,18	23,39	1000	1000	1000	1000
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	64,3	171	55,32	55,41	6,70	6,90	21,61	21,88	1000	1000	1000	1000
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	74,1	193—194	64,12	64,42	5,38	5,28	17,34	17,18	5000	5000	5000	5000
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	57,2	157—158	65,30	65,40	5,87	6,00	16,40	16,66	2000	2000	2000	5000
H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	72,2	176—177	65,30	65,90	5,87	6,25	16,40	16,69	2000	2000	2000	2000
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	50,1	167—168	66,35	66,28	6,31	6,50	15,55	15,62	2000	2000	2000	2000
H	n-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	41,2	186	61,48	61,33	5,53	5,86	15,44	15,27	2000	2000	2000	2000
CH <sub>3</sub>	n-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	75,1	130	62,66	62,68	5,96	6,20	14,69	14,35	2000	2000	2000	2000
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70,7	212—213	53,03	52,73	6,12	6,18	23,18	23,23	2000	2000	2000	2000

можно отметить определенную связь между химическим строением и биологической активностью. Так, в ряду тиосемикарбазонов (табл. 1) наиболее простые соединения оказались наименее активными. Введение в молекулу препаратов бензильного и толильного радикалов

Таблица 3



R	R'	R''	Семикарбазоны	Тиосемикарбазоны	Замещенные гидразиды пиридинкарбоновых кислот		
					α	β	γ
бактериостатическая активность <i>In vitro</i> , разведение 1:X							
H	CH <sub>3</sub>	H	2000	5000	500000	2000	5000
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	1000	5000	500000	2000	10000
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	5000	5000	500000	10000	1000000
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	2000	10000	200000	2000	10000000
H	<i>n</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	2000	10000	500000	10000	2000000
CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	2000	5000	500000	20000	10000000
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2000	20000	1000000	2000	2000000

несколько повысило активность. Наиболее выраженное противотуберкулезное действие наблюдается у тиосемикарбазонов с 5-метоксибензильным и 4,5-диметильными остатками в ядре фурана, но и в этих случаях их активность не превышает разведения 1/20 000.

В ряду семикарбазонов (табл. 2) противотуберкулезное действие выражено слабее. Наиболее активное соединение этой группы—5-бензилпроизводное действует только в разведении 1/5000.

Сравнение двух таблиц показывает, что тиосемикарбазоны несколько активнее соответствующих семикарбазонов, что, по-видимому, объясняется наличием серы. В ранее опубликованных работах серусодержащие соединения также оказались активнее своих кислородных аналогов [7].

В предыдущей работе [3] по исследованию противотуберкулезных свойств гидразонов ряда фурана были выявлены соединения высокой активности. Общими в этих двух группах соединений являются 4- и 4,5-замещенные фураны; поэтому представляет интерес сравнение биологической активности обеих групп. В таблице 3 приведены сравнительные результаты действия сходных по строению соединений всех пяти групп на культуру микобактерий H<sub>37</sub>RV (семикарбазоны, тиосемикарбазоны, замещенные гидразида-гидразоны α-, β- и γ пиридинкарбоновых кислот). Как видно из таблицы, противотуберкулезная активность гидразонов фуранового ряда значительно выше активности тиосемикарбазонов и семикарбазонов. Так, бензил- и толилпроизводные пиридин-γ-карбоновой кислоты подавляют рост возбудителя туберкулеза в концентрации 1/10 000 000, тогда как соответствующие производные семикарбазида и тиосемикарбазида действуют только в разведе-

денин 1/2000, 1/5000, 1/10000. Противотуберкулезная активность производных пиридин- $\beta$ -карбонвой кислоты менее выражена и только незначительно превышает таковую в ряду тиосемикарбазонов и семикарбазонов.

Таким образом, изыскание новых противотуберкулезных средств следует вести, по-видимому, в направлении синтеза гидразонов ряда фурана.

### В ы в о д ы

1. Получено 22 новых семикарбазона и тиосемикарбазона замещенных фуранов.

2. Изучены туберкулоstaticеские свойства соединений *in vitro* на четырех штаммах микобактерий.

3. Выявлено, что противотуберкулезная активность обеих групп соединений не высокая, однако в ряду тиосемикарбазонов она несколько более выражена, что, по-видимому, объясняется наличием серы.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 12 VII 1962

Օ. Լ. Մճջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան, Տ. Ն. Վառիլևա,  
Լ. Դ. Փուրուլի և Ս. Գ. Կարապետյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXVIII: Մի քանի թիոսեմիկարբազոնների և սեմիկարբազոնների՝ որպես  
ճնարավոր հակապալարախտային նյութեր

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ձանազան վարակիչ հիվանդությունների բուժման բնագավառում սուլֆամիդային պրեպարատների բարձր ակտիվությունը հիմք հանդիսացավ ստուգելու նրանց ազդեցությունը և պալարախտի հարուցիչի նկատմամբ: Դոմագլը ցույց է տվել, որ սրանցից սուլֆաթիազոլը և սուլֆաթիադիազոլն օժտրված են առավել ակտիվությամբ:

Թիադիազոլների (I) և թիոսեմիկարբազոնների (II) կառուցվածքի նմանությունը, ըստ որում վերջիններս ելանյութ են հանդիսանում թիադիազոլների սինթեզի համար, դրդեց բննիշին և ուրիշներին ստուգելու այս միջանկյալ նյութերի հակապալարախտային հատկությունները:

Այսպես հալոնագործվեց հակապալարախտային նյութերի մի նոր շարք՝ փոխարկված թիոսեմիկարբազոններ, որոնց սխտեմատիկ ուսումնասիրությունները հնարավորություն տվեցին բժշկության մեջ կիրառելու նպատակով առանձնացնելու մի շարք ակտիվ պրեպարատներ, ինչպես, օրինակ, պ-ացետամիդա-, պ-մեթօքսի-, պ-էթիլուլֆոնը քննադալդեհիդի թիոսեմիկարբազոններ, ТВ—1, ТВ—2, ТВ—3, անվան տակ: Ֆուրանի օդակի արոմատիկ բնույթը՝ նման բենզոլի օդակին, մեզ համար առիթ հանդիսացավ ձեռնարկելու 4- և 4,5-փոխարկված ֆուրանի ածանցյալների թիոսեմիկարբազոնների սինթեզը, մանավանդ որ նախորդ աշխատություններում նկարագրված այս շարքի իզո-

նիկոտինոլի և պիկոլինոլի հիդրազոններն օժտված էին բարձր ակտիվությամբ (մինչև 1/10,000,000 նոսրացմամբ)։

Չվլալ աշխատությունում նկարագրված թիոսեմիկարբազոնների սինթեզը հեշտությամբ իրագործվեց նախկինում մշակված 5- և 4,5-փոխարկված ֆուր-ֆուրալների և 2-ացետիլ ֆուրանների սինթեզի մեթոդների շնորհիվ։

Հակապալարախտալին հատկությունների համեմատության նպատակով ստացել ենք նաև նրանց թթվածնավոր անալոզները՝ սեմիկարբազոնները։ Քե՛ թիոսեմիկարբազոնները և թե՛ սեմիկարբազոնները ստացված են ընդհա-նուր եղանակներով։ Վերաբյուրեղացումը հիմնականում կատարվում է մեթիլ ալկահոլից։

1 և 2 աղյուսակներում բերած են ստացված միացությունների ֆորմու-լաները, էլեմենտար անալիզի տվյալները, ինչպես նաև բիոլոգիական ակտիվու-թյան տվյալները։

Ինչպես ակնհայտ է աղյուսակներից, ուսումնասիրված միացություն-ների հակապալարախտալին ակտիվությունը բարձր չէ։ Սակայն տվյալ շարքում նույնպես կարելի է նշել որոշ կապ քիմիական կառուցվածքի և հատկու-թյունների միջև։ Այսպես, թիոսեմիկարբազոնների խմբում (աղյուսակ 1) հասարակ կառուցվածք ունեցող միացություններն օժտված են նվազ ակտիվությամբ։ Բենզիլ և տոլիլ մնացորդների մուտքը նրանց մոլեկուլի մեջ որոշ չափով բարձրացնում է ակտիվությունը։ Ամենից ակտիվ են ֆուրանի 5-մեթօքսի-բենզիլ- և 4,5- դիմեթիլ ածանցյալները, սակայն այս դեպքում ևս նրանք ազդում են միայն 1/20000 նոսրության դեպքում։

Սեմիկարբազոնների շարքում (աղյուսակ 2) հակապալարախտալին ազդե-ցությունը, համեմատած թիոսեմիկարբազոնների հետ, ավելի ցածր է։ Ամենա-ակտիվ միացությունն է 5-բենզիլ ածանցյալը, որը սակայն ազդում է միայն 1/5000 նոսրության դեպքում։

Այսպիսով, ինչպես ցույց են տալիս մեր ուսումնասիրությունները, հակապալարախտալին նյութերի որոնումներն, ըստ երևույթին, պետք է շա-րունակել ֆուրանի շարքի հիդրազոնների ուղղությամբ։

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Domagk, Hegler, J. Chemother. Bakt. Infek, 2 Aufl. 136 (1942); 3 Aufl. 183 (1944).
2. R. Benhnisch, F. Mietsch, H. Schmidt, Naturwiss. 33, 315 (1946); F. Mietszsch, Ang. Chem. 63, 250 (1951).
3. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Л. Д. Журули, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 291 (1962).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, А. А. Ароян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 24, 207 (1957); 25, 133, 267, 277 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН 12, 435 (1959); ДАН АрмССР 27, 301 (1958); Синтезы гетероциклических соединений 2, 14 (1957); 4, 15 (1959).
5. J. Bernstein, H. Z. Yale, K. Losee, M. Holsing, J. Martins, W. A. Lott, J. Am. Chem. Soc. 73, 906 (1951).
6. A. Vogel, Practical Organic Chemistry 1948, 342.
7. А. Л. Мнджоян, Ю. Э. Тер-Захарян, Л. Д. Журули, Г. М. Пароникян, Биологические свойства химических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1962; А. Л. Мнджоян, Л. Д. Журули, Ю. Э. Тер-Захарян, Г. М. Пароникян, Н. А. Ало-ян, там же.

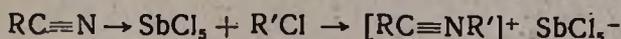


С. Г. Агбальян, А. О. Ншанян и Л. А. Нерсисян

### Применение солей нитрилия в синтезе ненасыщенных соединений ряда 3,4-дигидроизохинолина

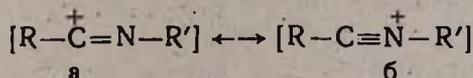
Меервейном [1] описаны различные методы получения N-замещенных нитрилиевых солей, отличающихся большой реакционной способностью.

Наряду с другими более сложными методами получения [2,3] N-замещенные нитрилиевые соли легко образуются при действии алкилгаллоидов на молекулярные соединения нитрилов с хлоридами электрофильных металлов ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  и т. д.):



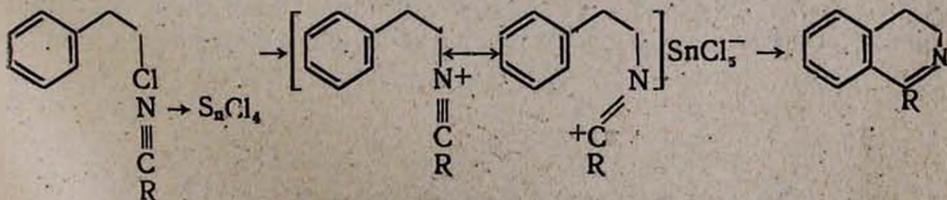
Реакция образования нитрилиевой соли не зависит от стерических факторов, происходит типичная  $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакция, в которой лимитирующей стадией является ионизация галоидного алкила. Третичные галоидалкилы присоединяются особенно быстро, а первичные—очень медленно. Скорость присоединения зависит также и от природы комплексообразователей, которые в той или иной мере облегчают ионизацию галоидных алкилов.

Нитрилиевые соли могут реагировать в двух предельных структурах:



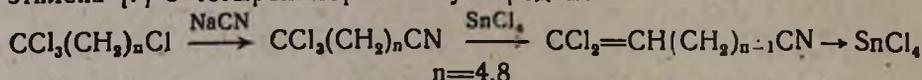
При этом преобладает структура с электронным секстетом у атома углерода (а). Несмотря на то, что  $\beta$ -хлорэтилбензол и некоторые его замещенные в ядре аналоги являются первичными галоидными алкилами, они вследствие легкой ионизации (наличие фенольной группы) легко присоединяются к комплексу нитрил—хлорид металла с образованием нитрилиевых солей.

Лора-Тамayo и сотрудники [4—6] показали, что эти нитрилиевые соли при нагревании с  $\beta$ -хлорэтилбензолом переходят в производные 3,4-дигидроизохинолина. Авторы объясняют циклизацию электрофильной атакой мезомерного иона карбония на о-положение бензольного ядра:

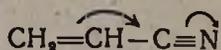


Рассмотрение литературных данных показало, что 3,4-дигидроизохинолины, содержащие ненасыщенные заместители в положении 1 изохинолинового ядра, до сих пор не синтезированы. Нам казалось возможным использовать синтетические возможности N-замещенных нитрильных солей с целью получения непредельных соединений ряда 3,4-дигидроизохинолина.

В связи с этим было необходимо проверить способность к комплексообразованию некоторых ненасыщенных нитрилов. С этой целью мы получили комплексы из акрилонитрила, аллилцианида, а также из ненасыщенных нитрилов, полученных из продуктов теломеризации этилена [7] с четыреххлористым углеродом:



В случае акрилонитрила можно было ожидать, что образование комплекса с хлорным оловом будет идти даже легче, чем с пропионитрилом, поскольку сопряжение кратной связи с более электроотрицательной  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связью приводит к направленному смещению, увеличивающему основность нитрила



а следовательно, облегчающему комплексообразование. И действительно, комплекс акрилонитрил—хлорное олово образуется мгновенно и с сильным разогреванием.

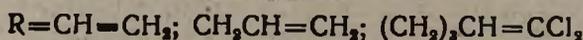
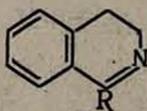
При рассмотрении формулы аллилцианида становится ясным, что вследствие отсутствия сопряжения и отрицательного индуктивного эффекта винильной группы комплексообразование будет сравнительно затруднено:



Это предположение подтвердилось: комплекс с аллилцианидом образовался при стоянии в течение нескольких дней.

Известно, что реакция с слабоосновными нитрилами, дихлор- и трихлорацетонитрилом, почти не идет. Наши опыты показали, что 1-циан-5,5-дихлорпентен-4 образует при нагревании комплекс с хлорным оловом, а 1-циан-9,9-дихлорнонен-8 не образует его, хотя можно было бы ожидать обратного, так как отрицательный индуктивный эффект дихлорвинильной группы в последнем случае должен сказываться меньше. Это противоречие можно объяснить лишь общим увеличением алкильного радикала, связанного с циан-группой.

Взаимодействием комплексов, полученных из ненасыщенных нитрилов и хлорного олова с  $\beta$ -хлорэтилбензолом, нами были получены 1-винил-, 1-аллил- и 1-(5',5'-дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолины:



Выходы полученных соединений не превышают 30%. Это результат, которого можно было ожидать, зная, что и при циклизации  $\beta$ -фенилэтиламинов, не имеющих электронодонорных заместителей в ядре, 3,4-дигидроизохинолины образуются с очень низкими выходами, либо не образуются вовсе.

1-Винил- и 1-аллил-3,4-дигидроизохинолины при перегонке в вакууме полимеризуются, вследствие чего их пришлось перегонять в присутствии ингибиторов полимеризации.

1-(5',5'-Дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолин легко перегоняется в вакууме, не проявляя склонности к полимеризации.

Попытка выделения 1-винил- и 1-аллил-3,4-дигидроизохинолинов из пикратов не дала положительных результатов, так как их пикраты весьма трудно очистить и перекристаллизовать по причине гигроскопичности.

Спектральное изучение полученных продуктов, проведенное А. Мушегяном, показало наличие винильной и аллильной незамещенных групп, что свидетельствует о том, что в условиях опыта изомеризации не произошло.

### Экспериментальная часть

*1-Винил-3,4-дигидроизохинолин.* К 10,3 г (0,2 моля) акрилонитрила добавили при охлаждении 52 г (0,2 моля) хлорного олова. Тотчас же образовалась белая кристаллическая соль  $\text{CH}_2=\text{CHCN} \rightarrow \text{SnCl}_4$ , не растворимая в эфире. Комплекс весьма гигроскопичен, разлагается даже при хранении в эксикаторе над окисью фосфора.

К образовавшемуся комплексу прилили 28 г  $\beta$ -хлорэтилбензола и нагревали на металлической бане 2 часа при 110°. Нагревание в течение 1 часа ведет к резкому снижению выходов, а повышение температуры до 120—130° к значительному осмолению, снижающему выходы. Теплую реакционную смесь слили на 500 мл 20%-ного едкого натра и экстрагировали выделившееся масло эфиром. Эфирный слой экстрагировали 10%-ной соляной кислотой для отделения 1-винил-3,4-дигидроизохинолина от реагентов, не вошедших в реакцию. Кислый водный экстракт обработали 50%-ным водным раствором едкого натра. Выделившееся масло экстрагировали эфиром, экстракт высушили над сульфатом магния. Эфир удалили, прибавив немного пирогаллола в качестве ингибитора, а остаток перегнали в вакууме. Получили 4 г вещества с т. кип. 107—110°/1—2 мм. Значительное количество образовавшегося 1-винил-3,4-дигидроизохинолина полимеризовалось при перегонке в вакууме;  $n_D^{20}$  1,5410;  $d_4^{20}$  1,0354.  $M_{RD}$  найдено 49,16, вычислено 51,81.

Найдено %: С 82,56; Н 7,22; N 9,09  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ . Вычислено %: С 82,95; Н 7,53; N 9,59.

*Пикрат.* В другом опыте, поставленном с теми же количествами реагентов, 1-винил-3,4-дигидроизохинолин был выделен в виде пикрата. Выход 18 г (24%), т. пл. 178—182° (из спирта).

Найдено %: N 14,13

$C_{17}H_{14}O_7N_4$ . Вычислено %: N 14,87.

*Хлоргидрат*—белое кристаллическое вещество, очень гигроскопичное.

*Йодметилат*—желтое маслообразное вещество.

*1-Аллил-3,4-дигидроизохинолин.* К 6,7 г (0,1 моля) цианистого аллила прибавили 26 г (0,1 моля) хлорного олова. Смесь сильно разогрелась, однако кристаллизация произошла лишь через 2 дня. После добавления 14 г β-хлорэтилбензола реакционную смесь нагревали при 110° два часа. После обработки реакционной смеси способом, указанным в предыдущем опыте, продукт был перегнан в присутствии следов β-фенилнафтамина. Получили 2,1 г вещества с т. кип. 110—113°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5460;  $d_4^{20}$  1,0789.  $MR_D$  найдено 54,75, вычислено 56,34.

Найдено %: C 83,79; H 7,79; N 8,25

$C_{12}H_{13}N$ . Вычислено %: C 84,18; H 7,65; N 8,18.

*Хлоргидрат.* В другом опыте, поставленном с теми же количествами, продукт извлекли в виде хлоргидрата, гигроскопичного, но становящегося стойким при длительной сушке над окисью фосфора.

Выход 6,2 г (30%), т. пл. 117° (из смеси спирт—эфир).

Найдено %: Cl 16,41

$C_{12}H_{14}NCl$ . Вычислено %: Cl 17,09.

*Йодметилат*—бледно-желтое масло.

*Пикрат*—желтые кристаллы с т. пл. 182° (диоксан—эфир).

*1-(5',5'-Дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолин.* Из 14 г (0,065 моля) 5-циан-1,1-трихлорпентена с т. кип. 135—140°/6 мм [7] и 15,6 г (0,065 моля) хлористого олова нагреванием в течение 8 часов получили комплекс  $CCl_2=CH(CH_2)_2CN \rightarrow SnCl_4$ . Затем к реакционной смеси прилили 10 г β-хлорэтилбензола. Смесь нагревали 3 часа при 130°. После обычной обработки получили 1,2 г вещества с т. кип. 165—170°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,6095;  $d_4^{20}$  1,2311.  $MR_D$  найдено 78,54, вычислено 76,20.

Найдено %: Cl 26,13; N 5,55

$C_{13}H_{15}Cl_2N$ . Вычислено %: Cl 26,48; N 5,22.

*Пикрат*—желтые кристаллы с т. пл. 122° (из спирта).

Найдено %: N 11,07

$C_{15}H_{18}Cl_2N_4O_7$ . Вычислено %: N 11,02.

## Выводы

1. Установлено, что непредельные нитрилы—акрилонитрил, аллилцианид и 1-циан-5,5-дихлорпентен-4 образуют комплексы с хлорным оловом.

2. Полученные комплексы циклизуются при нагревании с  $\beta$ -хлорэтилбензолом в соответствующие 1-винил-, 1-аллил- и 1-(5',5'-дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолины.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 20 III 1962

Օ. Գ. Աղբալյան, Ս. Հ. Նեանյան և Լ. Ս. Նեոսիյան

## ՆԻՏՐԻԼԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ 3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒԶՈՒՆՈՒԼԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔԻ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հալտնի է, որ N-փոխարինված նիտրիլիումի աղերը  $\beta$ -քլորէթիլբենզոլի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, գոյացնելով 3,4-դիհիդրոիզոխոլինոլիններ:

Այս ցիկլիզացիան բացատրում են բենզոլի օ-դիրքի վրա կարգոնիումի մեզոմեր իոնի էլեկտրոֆիլ ազդեցությամբ:

Մեզ հնարավոր էր թվում օգտագործել N-տեղակալված նիտրիլիումի աղերը 3,4-դիհիդրոիզոխոլինոլինի շարքի չհագեցած միացութուններ ստանալու համար: N-Փոխարինված նիտրիլիումի աղերը հեշտ ստացվում են ալիլհալոգենիդների և նիտրիլների ու էլեկտրոֆիլ մետաղների քլորիդների մոլեկուլար միացութունների փոխազդեցությամբ:

Անհրաժեշտ էր ստուգել մի քանի չհագեցած նիտրիլային միացութունների կոմպլեքսազոլացման ընդունակությունը: Հաստատված է, որ ալիլա-նիտրիլը, ալիլցիանիդը և 1-ցիան-5,5-դիքլորպենտեն-4-ը անագի քլորիդի հետ գոյացնում են կոմպլեքսներ: Ստացված կոմպլեքսները  $\beta$ -քլորէթիլբենզոլի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, գոյացնելով համապատասխան 1-վինիլ-, 1-ալիլ- և 1-(5',5'-դիքլորպենտեն-4')-3,4-դիհիդրոիզոխոլինոլիններ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, Ber. **89**, 209 (1956).
2. H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Nentwig, Ber. **89**, 224 (1956).
3. F. Klages, W. Grill, Lieb. Ann. **594**, 21 (1955).
4. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Chem. and Ind. **1959**, 657.
5. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, I. M. Marzal, M. Stud. Ber. **94**, 199 (1961).
6. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Ber. **93**, 289 (1960).
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлиц, П. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 38.

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

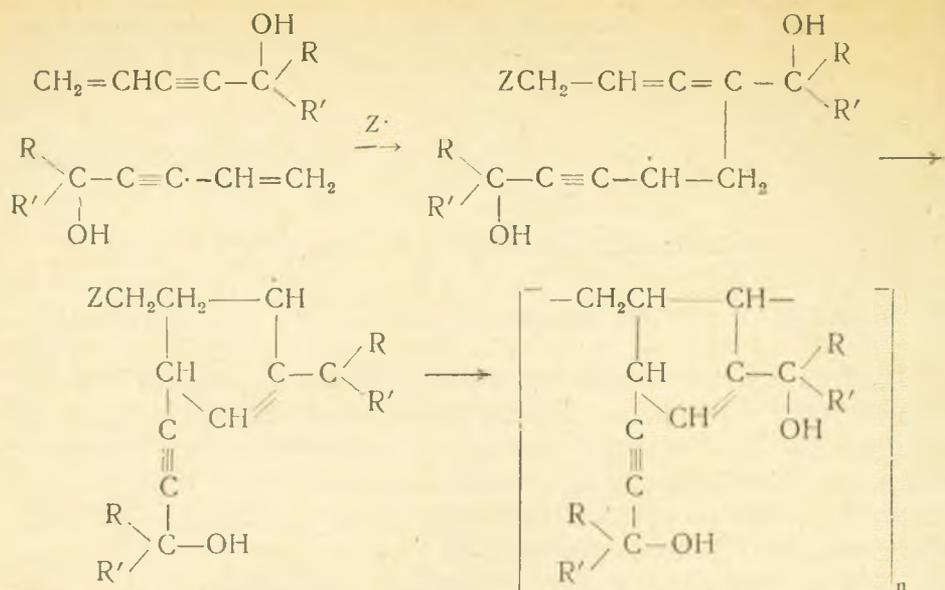
С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян

## О механизме полимеризации винилэтинилкарбинолов

Реакция полимеризации винилацетиленовых соединений недостаточно изучена из-за невозможности получения конечных растворимых полимеров [1—3]. Начальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола, по данным Назарова и Тереховой, происходит ступенчатой конденсацией двойной и тройной связей 6—8 мономерных единиц с образованием циклобутеновых колец [3].

Нами найдено, что при тщательном очищении продуктов радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов получают высокомолекулярные линейно-растворимые порошкообразные полимеры, которые не сшиваются и совершенно устойчивы на воздухе. Молекулярные веса этих полимеров, в зависимости от природы винилацетиленового спирта и способа полимеризации, колеблются от  $10^4$  до  $10^6$  ( $[\eta] = 0,1—2,3$  (в спирте)). Значение остаточной ненасыщенности полимеров винилэтинилкарбинолов и их эфиров (ацетат, метиловый эфир) во всех случаях составляло около 50% на единицу мономера (100%). Химические исследования (бромирование, озонирование, гидратация) и спектроскопические данные показали, что полимерное звено образуется из двух молекул мономера и содержит по одной несопряженной двойной и тройной связи. В спектрах очищенных образцов полимеров, наряду с полосой ацетиленовой связи ( $2220—2230 \text{ см}^{-1}$ ), имеется отчетливо выраженная полоса ( $1640—1650 \text{ см}^{-1}$ ), которая, по всей вероятности, относится к валентным колебаниям однозамещенной двойной связи циклопентеновых колец [4]. Положение двойной и тройной связей элементарного звена полимера, содержащего пятичленное кольцо, показано реакцией озонлиза. Так, например, при озонировании полидиметилвинилэтинилкарбинола получена двуосновная поликетокислота типа малоновой кислоты (найденно %: С 52,89; Н 6,53;  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6)_n$ . вычислено %: С 52,17; Н 6,08), которая при нагревании легко декарбоксилируется с образованием одноосновной поликетокислоты (найденно кислотное число 223;  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4)_n$ . вычислено кислотное число 215).

На основании полученных данных механизм реакции полимеризации винилэтинилкарбинолов и их эфиров можно представить следующей схемой:



По-видимому, рост цепи происходит в результате присоединения радикала к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 (из-за неустойчивости алленового радикала) последовательно или в один акт с образованием неопределенного радикала, который стабилизируется внутримолекулярной циклизацией и изомеризацией, превращаясь в циклический радикал.

Как и следовало ожидать, при нагревании (выше 150°C) полученных линейно-циклических полимеров в условиях плавления происходит сшивание по имеющимся неопределенным связям с образованием твердых, нерастворимых полимеров.

При изучении совместной полимеризации винилэтинилкарбинолов с виниловыми мономерами (стирол, винилацетат, акрилонитрил, метилметакрилат) также были получены линейные растворимые порошкообразные сополимеры.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 25 VI 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Price, F. McKeon, J. Polymer Sci. **41**, 445 (1959).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1625 (1934).
3. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 66.
4. С. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Плате, Изв. АН СССР (серия физ.) **1953**, 1973.