

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳԻՈՒ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալուշյան,
Գ. Տ. Բաղևության (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Բաաայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ.
Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Ե. Տիր-Մինասյան (գիտ.
քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджян, А. А. Ароян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ.
редактор), Л. Е. Тер-Минасян (ученый секретарь),
О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.



К. А. Костанян

Об электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол

В настоящее время имеется значительное количество работ по исследованию электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол. Однако эти работы нуждаются в специальном обсуждении для выявления особенностей движения щелочных ионов в борокислородной и в кремнекислородной средах в свете существующих взглядов на механизм электропроводности стекла.

Можно принять, что электропроводность расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол для небольшого интервала температур подчиняется экспоненциальному соотношению:

$$\chi = \exp \left(A - \frac{B}{T} \right) \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, а A и B — постоянные [1—3]. Электропроводность твердых стекол также подчиняется формуле (1), но с другими значениями постоянных A и B .

Согласно теории электропроводности стекол, разработанной Мюллером, постоянная A для твердого состояния стекла связана с концентрацией щелочного иона $[M]$ соотношением $P_э = 0,434A - \lg [M]$, а B связана с величиной энергии диссоциации Ψ_ϕ уравнением $\Psi_\phi = 2BR$, где R — газовая постоянная [5]. Теоретическое значение $P_э$ — фактора подвижности — равно $3,7 \pm 1$, и его небольшое изменение при переходе стекла из твердого состояния в расплавленное, по Мюллеру, свидетельствует о неизменности механизма электропроводности стекла в его твердом и расплавленном состояниях. Величина Ψ_ϕ для расплавленных стекол составляет от 22 до 26 ккал/моль и свидетельствует о низкой степени диссоциации щелочных ионов в стекле [1, 5].

В таблицах 1 и 2 приведены значения $P_э$ и Ψ_ϕ для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол при 1000°C , рассчитанные на основании данных наших работ [2—3]*. Данные по плотности этих стекол взяты из работ Шартсиса и сотрудников [4].

Для натрий-силикатных стекол ($\text{Na}_2\text{O} > 27$ вес. %) в твердом состоянии значения $P_э$, по данным Мюллера, лежат в пределах 3,0—3,4, а для натрий-боратных стекол $P_э = 3,4 \pm 0,3$ [5].

* Значения $P_э$ и Ψ_ϕ для этих же стекол, приведенные в нашей работе [3], неверны.

Таблица 1

Значения R_{Σ} и Ψ_{Φ} для натрий-силикатных стекол (1000°)

№ стекло	Na ₂ O вес. %	Уд. вес г/см ³	[M]×100 моль/мл	A ₁₀	R _Σ	Ψ _Φ ккал/моль
1	40,26	2,25	2,97	1,085	2,612	13,0
2	32,80	2,24	2,48	1,07	2,676	13,5
3	30,49	2,23	2,24	1,12	2,77	16,25
4	26,50	2,22	1,94	1,26	2,96	20,05
5	20,80	2,21	1,53	0,935	2,74	18,0
6	17,00	2,205	1,245	0,84	1,75	19,9

Таблица 2

Значения R_{Σ} и Ψ_{Φ} для натрий-боратных стекол (1000°)

№ стекло	Na ₂ O вес. %	Уд. вес г/см ³	[M]×100 моль/мл	A ₁₀	R _Σ	Ψ _Φ ккал/моль
1 — Na	30,26	1,994	1,95	2,38	4,09	29,6
1a — Na	27,61	1,990	1,77	2,38	4,13	31,7
2 — Na	25,20	1,984	1,61	2,38	4,17	33,8
2a — Na	22,43	1,975	1,43	2,35	4,20	34,0
4 — Na	19,97	1,956	1,26	2,36	4,25	35,9
5 — Na	15,70	1,893	0,96	2,375	4,39	38,4

Данные таблиц 1 и 2 показывают, что по своему значению факторы подвижности R_{Σ} для расплавленных и твердых стекол значительно отличаются, причем для натрий-силикатных стекол $R_{\Sigma \text{ распл.}} \approx 2,6$ вместо 3,0—3,4 для твердого состояния стекла [5], а для натрий-боратных стекол $R_{\Sigma \text{ распл.}} \approx 4,2$ вместо $R_{\Sigma \text{ тв.}} = 3,4 \pm 0,3$ [5]. Сравнение же энергетических величин Ψ_{Φ} для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол в твердом и расплавленном состояниях показывает, что Ψ_{Φ} для расплавленных натрий-силикатных стекол значительно ниже Ψ_{Φ} для твердого состояния и, с другой стороны, для расплавленного состояния $\Psi_{\Phi \text{ бор.}} > \Psi_{\Phi \text{ сил.}}$.

Последнее неравенство может быть обусловлено сравнительно более высокой степенью диссоциации ионов натрия в расплавленном натрий-силикатном стекле. Известно, что в твердом состоянии, при одинаковой объемной концентрации ионов натрия, электропроводность натрий-силикатных стекол на 1—1,5 порядка выше, чем электропроводность натрий-боратных стекол. Однако сравнение электропроводности натрий-силикатных и натрий-боратных стекол в расплавленном состоянии показывает обратную картину—при одинаковой объемной концентрации иона натрия электропроводность натрий-боратных стекол выше, чем натрий-силикатных, что видно из рисунка 1.

Отмеченная высокая проводимость расплавленных натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными не является случайной или характерной только для натриевых стекол. Сравнение проводимости щелочных силикатов и щелочных боратов в области температур 900—1200° показывает, более высокую проводимость боратных стекол. На рисунке 2 приведена зависимость удельного

сопротивления щелочных силикатов и боратов от концентрации щелочного иона при 1150° . Для построения кривых рисунка 2 были использованы данные работ [1–4], причем многие значения электропроводностей были найдены экстраполяцией. Как видно из рисунка 2, проводимость щелочных боратов при одинаковой объемной концентрации щелочного иона выше, чем проводимость щелочных силикатов.

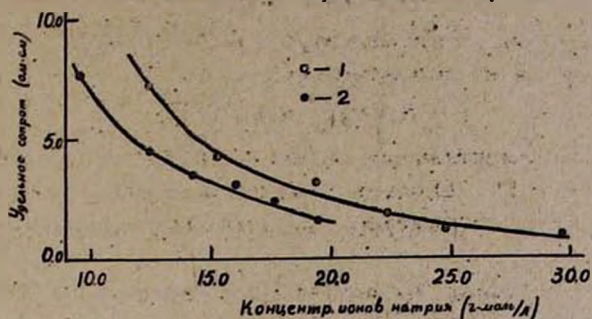


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления натрий-силикатных (1) и натрий-боратных (2) стекол от концентрации щелочного иона при 1000° .

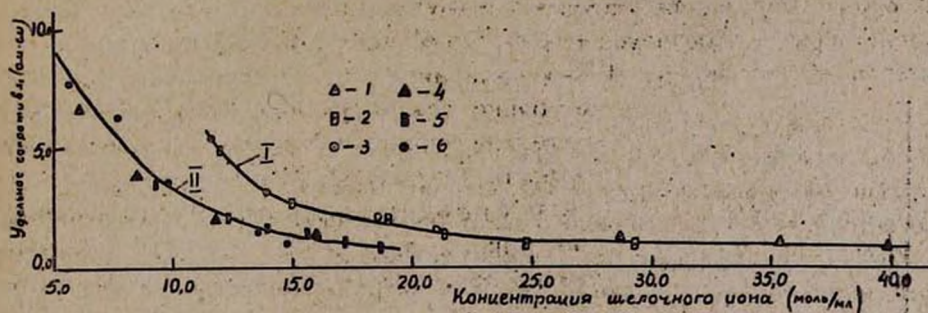


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления щелочно-силикатных (I) и щелочно-боратных (II) стекол от концентрации щелочного иона при 1150° . I — литиевые силикаты, 2 — натриевые силикаты, 3 — калиевые силикаты, 4 — литиевые бораты, 5 — натриевые бораты, 6 — калиевые бораты.

Вместе с тем, расчет энергетических величин $R_{Э}$ и $\Psi_{Ф}$ показывает, что для щелочно-силикатных стекол $R_{Этв.} > R_{Эрасп.}$, а для щелочно-боратных стекол, наоборот, $R_{Этв.} < R_{Эрасп.}$.

Вышеотмеченное противоречие между энергетическими величинами $\Psi_{Ф}$ и проводимостью щелочных боратов и силикатов, а также аномальные величины факторов подвижности для расплавленных боратов обусловлены наличием энтропийного члена, входящего в постоянное A уравнения (1). О возникновении энтропийного множителя при переходе стекла в расплавленное состояние указывалось ранее Мюллером [6]; однако впоследствии при обсуждении значений энергетических величин $R_{Э}$ и $\Psi_{Ф}$ для расплавленных стекол [5] он не учитывал возникновения энтропийного члена.

Учет энтропийного фактора при электропроводности расплавленных стекол производится в работах Бокриса и сотрудников [1].

которые исходили из теории переходного состояния [7]. Теория переходного состояния констатирует, что энергия активации процесса определяется не изменением теплосодержания (теплота активации) ΔH^* , а изменением свободной энергии активации ΔZ^* , которая связана с изменением теплосодержания известным уравнением:

$$\Delta Z^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (2)$$

где T — абсолютная температура, а ΔS^* — прирост энтропии. ΔH^* легко определяется из соотношения:

$$\chi = A_z \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (3)$$

исходя из экспериментальных данных. В твердом состоянии стекла $\Delta S^* = 0$ и $\Delta Z^* = \Delta H^*$. Однако в расплавленных стеклах в силу локальных изменений структуры происходит изменение энтропии, и $\Delta S^* \neq 0$.

Ниже дается вывод уравнения эквивалентной электропроводности для расплавленных стекол на базе теории переходного состояния, который приводят в своей работе Бокрис и сотрудники [1]. Движение катиона в расплавленном стекле можно представить как его переход из одного положения равновесия в другое, причем этот переход происходит через особое неустойчивое состояние катиона, называемое переходным состоянием. В термодинамическом отношении переходное

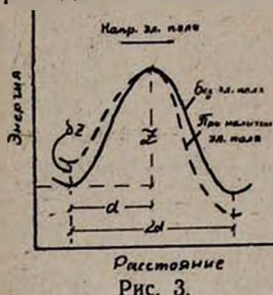
состояние можно рассматривать как обычное состояние частицы (катиона) [7, 8]. Удельная скорость (константа скорости) перехода частицы из положения равновесия в переходное состояние, согласно основному уравнению теории переходного состояния, будет:

$$K^* = q \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta Z^*}{RT}\right) \quad (4)$$

где q — трансмиссионный коэффициент, в нашем случае может быть принят равным единице, а ΔZ^* — свободная энергия активации. Изменение последней на рисунке 3 при переходе катиона из одного положения равновесия в другое на расстоянии $2d$ обозначено сплошной кривой. Предположим теперь, что наложено электрическое поле, которое в данный момент имеет градиент потенциала, способствующий движению иона слева направо. При этом „эффективным“ градиентом потенциала для данного катиона будет χ , благодаря чему свободная энергия активации иона уменьшится на величину $\delta Z = \chi zed \cos \Psi$, где Ψ — угол между направлением движения иона и направлением поля, а ze — заряд иона на z -ион. Таким образом, вместо уравнения (4) будем иметь:

$$K^* = \frac{kT}{h} \exp\{-(\Delta Z^* - \delta Z)/RT\} \quad (5)$$

или, подставляя значение δZ ,



$$K^* = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \exp(a \cos \Psi) \quad (6)$$

Здесь $a = xdzF/RT$.

При перемещении в сторону поля ион проходит расстояние $2d \cos \Psi$, и так как K^* является удельной скоростью, то скорость иона V_I будет:

$$V_I = 2 \cos \Psi \cdot \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \exp(a \cos \Psi) \text{ см/сек} \quad (7)$$

Уравнение (7) дает скорость движения ионов в направлении поля, а для получения суммарной скорости $\bar{V}_I$ необходимо исходить из следующего уравнения:

$$\bar{V}_I = 2d \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \frac{\int_0^\pi \exp(a \cos \Psi) \cdot \cos \Psi \cdot \sin \Psi \cdot d\Psi}{\int_0^\pi \sin \Psi \cdot d\Psi} \quad (8)$$

Решение интеграла уравнения (8) дает:

$$\bar{V}_I = 2d \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \frac{1}{a^2} (a \operatorname{cha} - \operatorname{sha}) \quad (9)$$

так как a в нашем случае может принимать небольшие значения, то, разложив гиперболический косинус и синус в ряд, можно ограничиться первыми членами:

$$\bar{V}_I = 2d \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \frac{a}{3} \quad (10)$$

Эквивалентная электропроводность $\Lambda = \bar{V}_I \cdot F$ или

$$\Lambda = \frac{2}{3} dFa \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \quad (11)$$

Подставляя значение a в уравнение (11), мы получим:

$$\Lambda = \frac{2}{3} X \frac{zF^2 d^2 k}{Rh} \exp(-\Delta Z^*/RT) \quad (12)$$

Принимая, что X — градиент потенциала в жидкости — эквивалентен $\frac{(D+2)}{3}$ при градиенте потенциалов $1v/cm$ и, что диэлектрическая постоянная D для силикатных расплавов равна 5 [1, 7], для X мы будем иметь значение $7/3 v/cm$. Выражая d в см, F в кулонах, R в кал/моль. $^{\circ}C$, мы будем иметь:

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{10} z d^2 \exp(-\Delta Z^*/RT) \quad (13)$$

или

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{10} z d^2 \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (14)$$

Здесь z — валентность катиона, d — половина расстояния между центрами соседних тетраэдров SiO_4 , равная $1,5\text{\AA}$ [1].

Таблица 3

Значения ΔH^* , ΔS^* и ΔZ^* для натрий-силикатных стекол при 1000 и 1150°

№ стекло	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔH^* кал/моль	ΔS^* кал/моль °С	ΔZ^* кал/моль
1000°С					
1	0,952	32,1	6500	—5,86	14000
2	0,834	33,6	6770	—5,65	14000
3	0,540	24,1	8140	—5,23	14800
4	0,318	16,4	10250	—4,34	15800
5	0,235	15,35	9030	—5,42	15950
6	0,138	11,1	9950	—5,35	16800
1150°С					
1	1,25	42,8	6500	—6,00	15000
2	1,05	44,5	6700	—5,9	14900
3	0,77	35,15	8100	—5,25	15600
4	0,50	26,5	10000	—4,6	16500
5	0,364	24,7	9000	—5,4	16600
6	0,20	16,65	9950	—5,5	17750

В таблицах 3 и 4 представлены рассчитанные с помощью формул (3), (14) и (2) значения ΔH^* , ΔS^* и ΔZ^* для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол при 1000° и 1150°. При расчете ΔZ^* для боратных стекол значение d в формуле (14), так же как и для силикатных стекол, принято $1,5\text{\AA}$. Коэффициент $3,62 \times 10^{10}$ оставлен без изменения, т. е. значение диэлектрической постоянной D для боратных расплавов также принято равным 5. Эти допущения на величины ΔS^* и ΔZ^* могут влиять незначительно, в особенности на знак ΔS^* .

Полученные значения свободной энергии активации ΔZ^* (табл. 3 и 4) для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол дают возможность объяснить причину более высокой проводимости натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными. Из данных ΔZ^* , приведенных в таблицах 3 и 4, видно, что для стекол с одинаковой концентрацией ионов натрия (сравним, например, стекло 4 из натрий-силикатных стекол со стеклом 1—Na из натрий-боратных стекол) свободная энергия активации ΔZ^* у боратных стекол меньше, чем у силикатных. Это говорит о том, что электропроводность расплавленных стекол определяется изменением свободной энергии активации ΔZ^* , а не энергетической величиной Ψ_Φ , заключающей в себе теплоту активации* $\Psi_\Phi = 2\Delta H^*$. Совершенно так же в химической кинетике скорость химической реакции определяется изменением свободной энергии активации, а не теплотой активации [7, 8].

* Теплоту активации ΔH^* часто называют просто энергией активации.

Таблица 4

Значения ΔH^* , ΔS^* и ΔZ^* для натрий-боратных стекол
при 1000 и 1150°

№ стекло	η $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔH^* кал/моль	ΔS^* кал/моль С	ΔZ^* кал/моль
1000° С					
1 —Na	0,625	32,1	14480	0,33	14100
1a—Na	0,417	23,5	15800	0,74	14900
2 —Na	0,323	20,1	16500	0,97	15300
2a—Na	0,286	20,0	16900	1,30	15300
4 —Na	0,222	17,6	17900	1,80	16500
5 —Na	0,130	13,5	19200	2,30	16300
1150° С					
1 —Na	1,30	69,4	14480	0,8	13700
1a—Na	0,92	53,7	15800	1,0	14400
2 —Na	0,72	46,0	16500	1,4	14800
2a—Na	0,58	41,1	16900	1,3	15200
4 —Na	0,45	35,9	17900	1,7	15600
5 —Na	0,22	30,2	19200	2,2	16000

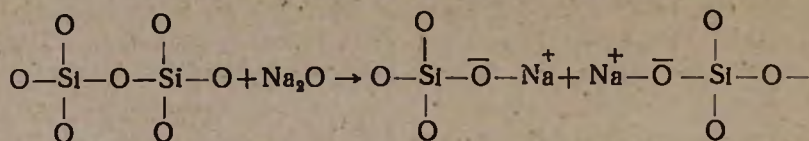
Более низкие значения ΔZ^* у натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными являются следствием положительных значений ΔS^* у натрий-боратных стекол и отрицательных—у натрий-силикатных (см. табл. 3 и 4). Согласно уравнению (2), при положительных значениях ΔS^* свободная энергия активации $\Delta Z^* < \Delta H^*$, а при отрицательных значениях ΔS^* , наоборот, $\Delta Z^* > \Delta H^*$.

Аналогичные примеры можно привести из химической кинетики, когда реакции с довольно большим значением энергии активации протекают со значительной скоростью (например, реакция денатурирования протеинов) благодаря тому, что процесс сопровождается большим увеличением энтропии, приводящим в конечном счете к снижению свободной энергии активации.

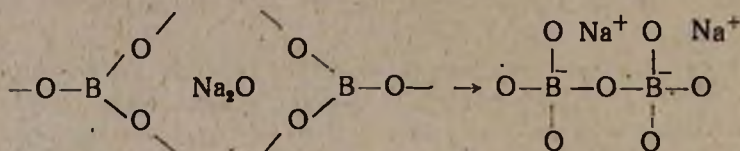
Следует отметить, что увеличение энтропии в процессе проводимости характерно также и для других щелочно-боратных стекол. Как показали наши расчеты, в интервале температур 800—1150° для литий-боратных стекол ΔS^* всегда положителен. Для расплавленных литий-силикатных и калий-силикатных стекол, наоборот, характерны отрицательные значения ΔS^* как при сравнительно более низких температурах (1150—1200°), так и при более высоких температурах 1750° [1]. Именно различными значениями ΔS^* для натрий-боратных и натрий-силикатных стекол следует объяснять высокие значения фактора подвижности P_3 в расплавленном состоянии для первых и низкие значения P_3 для вторых (см. табл. 1 и 2).

Отрицательные значения ΔS^* объясняются „маловероятностью“ нахождения иона в переходном состоянии $\Delta S^* = S'' - S'$, где S'' —энтропия переходного состояния, а S' —равновесного [1]. С этой точки зрения, разные значения ΔS^* в натрий-силикатных и натрий-боратных стеклах, приведенные в таблицах 3 и 4, по-видимому, следует объяс-

нить структурными особенностями этих стекол. Полярные структурные узлы в натрий-силикатных стеклах образуются по следующей схеме [6]:



При этом разрывается цепь и возникает электростатическая связь между отрицательно заряженным кислородом и положительным ионом натрия. В борных стеклах полярные структурные узлы образуются по следующей схеме:



где бор оказывается отрицательно ионизированным и приобретает более устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию. Положительные значения ΔS^* для натрий-боратных стекол означают, что $S'' < S'$, т. е. процесс электропроводности этих стекол сопровождается увеличением энтропии. Это обстоятельство, по-видимому, связано с ослаблением связи между отрицательно заряженным бором и ионом натрия из-за экранизации бора ионами кислорода. Оценка изменения энтропии в процессе проводимости в расплавленных натрий-боратных и натрий-силикатных стеклах, исходя из структурных моделей, в настоящее время не представляется возможной.

Полученные в настоящей работе различные по своему знаку значения энтропии для расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол (табл. 3 и 4) указывают на структурные особенности этих расплавов, обусловленные характером стеклообразующего катиона.

В ы в о д ы

1. Применение теории электропроводности стекол Мюллера к расплавленным натрий-силикатным и натрий-боратным стеклам показывает, что в первом случае фактор подвижности R_3 имеет пониженные значения— $1,75 \div 2,6$, в то время как для натрий-боратных стекол значение R_3 колеблется от 4,0 до 4,4.

2. Сравнение энергетических величин Ψ_Φ для исследованных стекол показывает, что при одинаковой объемной концентрации щелочного иона Ψ_Φ натрий-силикатных стекол меньше, чем Ψ_Φ натрий-боратных стекол, в то время как при тех же условиях электропроводность натрий-боратных стекол меньше электропроводности натрий-силикатных стекол. По сравнению со щелочными силикатами щелоч-

ные бораты в расплавленном состоянии вообще имеют повышенную электропроводность.

3. Отмеченные выше особенности величин P_3 и Ψ_Φ для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол обусловлены наличием энтропийного члена в уравнении экспоненты.

4. Учет энтропийного фактора при электропроводности расплавленных стекол, произведенный на основании теории переходного состояния, показывает, что свободная энергия активации ΔZ^* для натрий-боратных стекол меньше, чем ΔZ^* для натрий-силикатных (при одинаковой объемной концентрации щелочного иона). Таким образом, энергетическим фактором, обуславливающим электропроводность стекол в расплавленном состоянии, следует считать не Ψ_Φ , а свободную энергию активации — ΔZ^* .

5. Более низкие значения свободной энергии активации натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными обусловлены положительными значениями ΔS^* для них, в то время как для натрий-силикатных стекол ΔS^* отрицательно. Положительные значения ΔS^* характерны также и для других щелочно-боратных стекол, в интервале температур 800—1150°, а отрицательные — для щелочно-силикатных стекол при температурах 1150° и выше.

6. Указанное выше различие в знаках ΔS^* для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол объяснено структурными особенностями основных стеклообразующих окислов — кремнезема и окиси бора.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 7 IX 1962

Լ. Ա. Կոստանյան

ՀԱՎԱԾ ՀԻՄՆԱ-ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԵՎ ՀԻՄՆԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԴՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հալված նատրիում-բորատային և նատրիում-սիլիկատային ապակիների համար ապակիների էլիկտրահաղորդականության Մյուլլերի տեսության օգտագործումը ցույց է տալիս, որ առաջին ապակիների դեպքում շարժունակության ֆակտորը P_3 , որը կապված է էքսպոնենցիալ (1) բանաձևի A հաստատունի հետ հետևյալ առնչությամբ $P_3 = 0,434A - \lg[M]$, ունի բավականին բարձր արժեք՝ 4,0—4,4, մինչդեռ նատրիում-սիլիկատային ապակիների համար այդ մեծության արժեքը տատանվում է 1,75-ից մինչև 2,6-ի սահմաններում (աղյուսակ 1 և 2): Միևնույն ժամանակ Ψ_Φ էներգետիկ մեծությունների համադրումը երկու ապակիների համար ցույց է տալիս, որ նատրիումի իոնի միևնույն ծավալային կոնցենտրացիայի դեպքում նատրիում-սիլիկատային ապակիների Ψ_Φ -ը փոքր է նատրիում-բորատայիններին: Միևնույն ժամանակ, ինչպես երևում է 1 նկարից, նատրիում-բորատային

ապակիների էլեկտրահաղորդականությունն ավելի մեծ է, քան նատրիում-սիլիկատալիններինը: Նշված հանգամանքը բնորոշ է ոչ միայն նատրիումական ապակիների, այլև հիմնա-բորատալին և հիմնա-սիլիկատալին ապակիների համար ընդհանրապես: Ինչպես երևում է նկար 2-ից հիմնալին իոնի միենուլն ծավալային կոնցենտրացիայի դեպքում բորատալին ապակիների էլեկտրահաղորդականությունն ավելի բարձր է, քան սիլիկատալիններինը: Նատրիում-բորատալին և նատրիում-սիլիկատալին ապակիների ՓՓ էներգետիկ մեծության և էլեկտրահաղորդականությունների միջև եղած վերոհիշյալ հակասությունը պայմանավորված է էքսպոնենցիալ (1) հավասարման մեջ էնտրոպիական անդամի առկայությամբ: Վերջինս հանդես է գալիս միայն հալած ապակիներում շնորհիվ այն ստրուկտուր փոփոխությունների, որոնք տեղի են ունենում հալույթում ջերմալին էներգիայի ֆլուվուացման հետևանքով:

Ելնելով ռեակցիաների արագությունների տեսության հիման վրա արտածված Բոլլիսի և աշխատակիցների (4) բանաձևից, ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող ապակիների էլեկտրահաղորդականության էներգետիկ ֆակտորը ոչ թե Φ -ն է, այլ ակտիվացման ազատ էներգիան— ΔZ^* -ը: Ինչպես ցույց են տալիս ակտիվացման ազատ էներգիաների հաշվումները, որոնք կատարված են հետազոտվող ապակիների համար (աղյուսակ 3 և 4) (3), (14), և (2) բանաձևերի հիման վրա, նատրիում-բորատալին ապակիների ΔZ^* -ն ավելի փոքր է, քան նատրիում-սիլիկատալիններինը: Այդպիսով ցույց է տրված, որ էլեկտրահաղորդականության պրոցեսի էներգետիկ ֆակտորը ոչ թե Φ -ն է, այլ ΔZ^* -ը: Կարծիք ապակիներում, որտեղ ստրուկտուր փոփոխություններ տեղի չեն ունենում $\Delta S^* = 0$ և $\Delta Z^* = \Delta H^*$:

Հետազոտվող ապակիների համար նշանակալից է այն հանգամանքը, որ նատրիում-բորատալին ապակիների ΔS^* -ը դրական է, իսկ նատրիում-սիլիկատալիններինը՝ բացասական: Այդ լուրահատկությունը բնորոշ է նաև հիմնա-բորատալին և հիմնա-սիլիկատալին ապակիների համար:

Բորատալին և սիլիկատալին ապակիների էլեկտրահաղորդականության պրոցեսի էնտրոպիաների այդպիսի տարբերությունը արդյունք է հիմնական ապակի առաջացնող օքսիդների՝ բորալին անհիդրիդի և սիլիհանդի ստրուկտուրաների տարբերության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc. 48, 75 (1952).
2. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).
3. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 409 (1961).
4. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, Jour. Am. Ceram. Soc. 36, 35, 319 (1953).
5. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 1333 (1960).
6. Р. Л. Мюллер, ЖТФ 25, 276 (1955).
7. С. Глэстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Москва, 1948.
8. М. С. Захарьевский, Кинетика химических реакций. ЛГУ, 1959.

С. Н. Авакян и Р. С. Эминян

Комплексные соединения хлоридов марганца и никеля с дициандиамидом

Дициандиамид имеет широкое применение в ряде отраслей промышленности: для получения пластических масс и искусственных смол, для получения взрывчатых веществ и т. д.

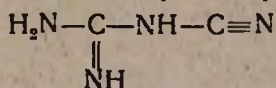
Применение дициандиамида открывает возможность синтеза многих важных азотсодержащих органических веществ [1].

Несмотря на общий прогресс химии дициандиамида в целом, химия комплексных соединений дициандиамида до настоящего времени остается мало изученной. Литературные сведения об этом предмете малочислены [2, 3].

Целью настоящей работы было провести исследование по синтезу и изучению свойств некоторых дициандиамидных комплексных соединений двухвалентных марганца и никеля.

Экспериментальная часть

Получение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Для получения дициандиамидных комплексных соединений хлорида марганца в качестве исходных веществ нами использованы: хлорид марганца (II) MnCl_2 и

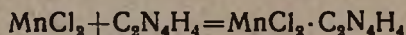


В 100 мл концентрированного водного раствора хлорида марганца при 21°C постепенно, небольшими порциями, прибавлялся порошкообразный дициандиамид. Реакционная смесь после прибавления каждой порции дициандиамида перемешивалась до растворения. Затем перемешивание и растворение продолжались до насыщения раствора. Избыток нерастворенной части дициандиамида удалялся из раствора фильтрованием. После фильтрования получался прозрачный розовый раствор с содержанием дициандиамида 3,4 моля. Через неделю из раствора выделялся кристаллический осадок. Смесь при 18° отфильтровывалась, продукт промывался и высушивался в сушильном шкафу при 40°. После высушивания полученное соединение представляет собой бледно-розовое плоскогранное, призматическое вещество, плохо растворимое в толуоле, эфире, бензоле, растворимое в этаноле, воде, серной кислоте. Для определения его состава были проделаны анализы на содержание в нем марганца, хлора, азота и углерода.

Найдено %: Мп 26,06; Cl 33,64; N 26,54; C 11,35
 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Вычислено %: Мп 26,16; Cl 33,82; N 26,67; C 11,43.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий формуле $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Определение плотности. Плотность кристаллов определялась пикнометрическим способом по толуолу при 18° . Плотность равнялась

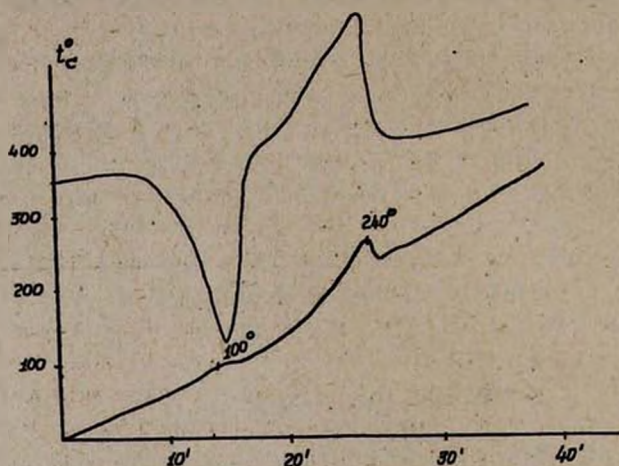


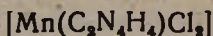
Рис. 1. Кривая нагревания $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

$1,661 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, рассчитали его молярный объем; равный $126,4 \text{ см}^3$.

Изучение электропроводности $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ показало, что это соединение в водном растворе почти не распадается на ионы. Получены следующие результаты измерения молекулярной электропроводности:

$$V = 500 \text{ л/моль}, \quad \mu = 51,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Следовательно комплексное соединение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ можно представить следующей координационной формулой:



Термографическое исследование. Кривые нагревания с дифференциальной записью получены с помощью пирометра Курнакова. Кривая нагревания $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ приведена на рисунке 1. Она характеризуется двумя термическими эффектами: одним эндотермическим при 100° и одним экзотермическим при 240° .

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, проводился ступенчатый нагрев соли с последующим ее взвешиванием.

Первый эффект при 100° , как показало взвешивание образца, не связан с потерей веса. При этой температуре получается прозрачная жидкость. Очевидно, этот эффект соответствует плавлению $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$. Второй эффект при 240° соответствует полному разложению $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Получение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Для получения дициандиамидного комплексного соединения хлорида никеля в качестве исходных веществ взяты хлорид никеля (II) и дициандиамид. В концентрированный водный раствор хлорида никеля при 20° небольшими порциями прибавлялся кристаллический дициандиамид. Реакционная смесь, как и в предыдущем случае, перемешивалась до растворения дициандиамида, причем наблюдалось, что дициандиамид в растворе хлорида никеля растворяется в значительно больших количествах (эквимолекулярных), чем в дистиллированной холодной воде. Это говорит о том, что дициандиамид вошел в соединение с хлоридом никеля и образовался растворимый комплекс.

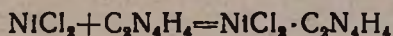
После фильтрования получается прозрачный зеленый раствор с содержанием дициандиамида 3,3 моля. Через несколько дней из раствора выделялся осадок светло-зеленого цвета. Смесь при 18° отфильтровывалась и осадок высушивался в сушильном шкафу при 40° .

Полученное соединение представляет собой зеленое блестящее игольчатое кристаллическое вещество, плохо растворимое в бензоле, толуоле, эфире, растворимое в воде, спирте, уксусной кислоте. Для определения его состава были проделаны анализы на содержание в нем никеля, хлора, азота и углерода.

Найдено %: Ni 27,16; Cl 33,06; N 26,16; C 10,97
 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Вычислено %: Ni 27,42; Cl 33,22; N 26,26; C 11,23.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий формуле $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов определялась, как и в предыдущем случае, по толуолу пикнометрическим способом: при $t=18^\circ$, $d=1,557 \text{ г/см}^3$.

Исходя из значения плотности, определили молярный объем, равный $137,2 \text{ см}^3$.

Получены следующие результаты определения молекулярной электропроводности:

$$V=500 \text{ л/моль}, \mu=34,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$$

что приводит нас к заключению, что соединение в водном растворе почти не распадается на ионы.

Полученные данные подтверждают, что комплексное соединение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ можно представить следующей координационной формулой: $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

Приводятся результаты проведенного нами термического исследования дициандиамидного комплекса хлорида никеля с целью установления термической устойчивости этого соединения в твердом состоянии.

Кривые нагревания с дифференциальной записью получены с помощью пирометра Курнакова.

Приведенная на рисунке 2 кривая нагревания $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 96° и одним экзотермическим при 260° .

Первый из них, как показало взвешивание образца, полученного при нагревании исходного вещества до указанной выше температуры

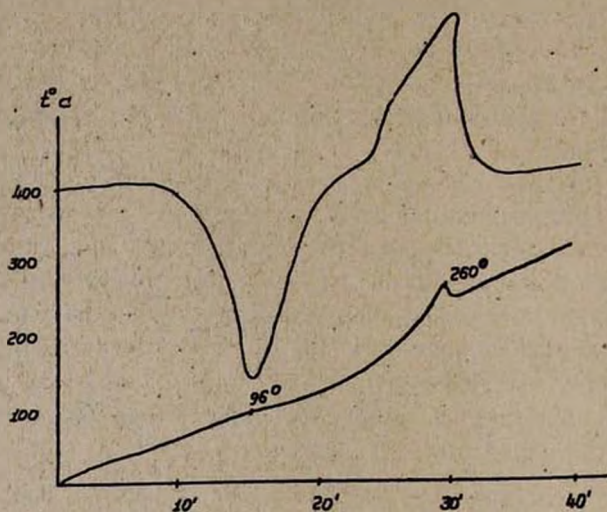


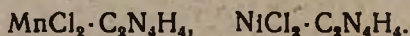
Рис. 2. Кривая нагревания $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

(96°), не связан с потерей веса. При этой температуре получается прозрачная жидкость. Очевидно, этот эффект соответствует плавлению соединения $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

Второй эффект при 260° соответствует полному разложению $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

В ы в о д ы

1. Проведены синтезы следующих комплексных соединений:



2. Изучены некоторые свойства полученных соединений: определены плотности в твердом состоянии, электропроводность растворов этих соединений, сняты их кривые нагревания.

3. Термические исследования показали, что $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ и $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ при нагревании сначала плавятся, а потом разлагаются. Точки их плавления значительно ниже точки плавления дициандиамида.

Ս. Ն. Սվազյան, Ռ. Ս. Էմիջյան

ՍԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ
ՍԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԴԻՑԻԱՆԴԻԱՄԻԴԻ ՀԵՏ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Մեր կողմից սինթեզված են $MnCl_2 \cdot C_2N_4H_4$ և $NiCl_2 \cdot C_2N_4H_4$ կոմպլեքսային միացությունները, ուսումնասիրված են նրանց թերմիկ կայունությունը, լուծելիությունը, մոլեկուլյար էլեկտրահաղորդականությունը, որոշված է բյուրեղների խտությունը:

Ի տարբերություն բլանկովային դիցիանդիամիդի, որը սառը ջրում վառ է լուծվում, սինթեզված կոմպլեքսային միացությունները ջրում լավ են լուծվում. արդհանգամանքը հավանաբար էլ ավելի կընդարձակի դիցիանդիամիդի կիրառման ընդգավառները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Кротов, Усп. химии 1, 23, 105 (1954).
2. H. Grossman, B. Schück, Ber. 39, 3591 (1906).
3. С. Н. Авакян, А. А. Манукян, Научные труды ЕГУ 80, 107 (1957).

NA-5118

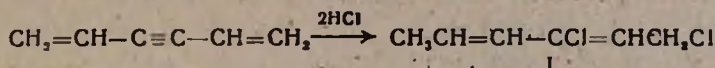


С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян и Г. А. Мусаханян

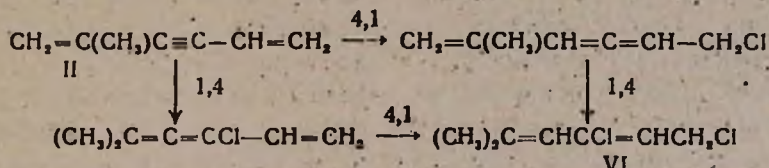
Химия винилацетилен

Сообщение XXXVIII. Гидрохлорирование винилизопропенилацетилен, диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии разных катализаторов*

Известно, что присоединение хлористого водорода к дивинил-ацетилену происходит в положении 1,4 с образованием дихлорида (I) [1]:

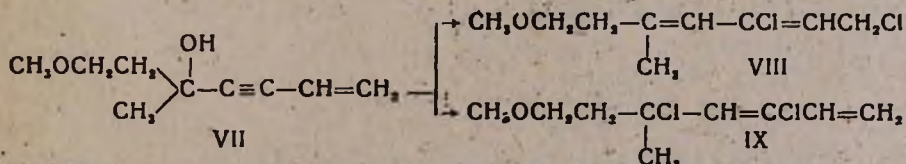


Назаров с сотрудниками взаимодействием хлористого водорода с винилизопропенилацетиленом (II), диметилвинилэтинилкарбинолом (III) и диметилвинилэтинилхлорметаном (IV) выделили дихлорид состава $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Они предполагали, что в случае винилизопропенилацетилен реакция идет путем последовательного присоединения элементов галогидоводорода в положении 1,4 по схеме [2]:



Исследуя дихлорид $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, авторы пришли к выводу, что он является смесью двух изомерных дихлоридов (V) и (VI). Однако наличие этих дихлоридов ими не было доказано изолированием каждого из них в отдельности. В дальнейшем Назаров, Кахниашвили и Рябченко [3] пришли к заключению, что при этом получается только первичный дихлорид (VI).

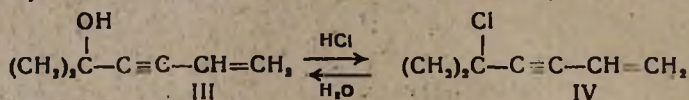
В последнее время в нашей лаборатории установлено, что при гидрохлорировании алкоксивинилэтинилкарбинола (VII) образуются два дихлорида изомерного строения (VIII) и (IX) [4]:



В другой работе нами было показано, что при гидрохлорировании винилацетилен в присутствии хлористого алюминия или хлористого цинка (в отличие от однохлористой меди) в основном образуется

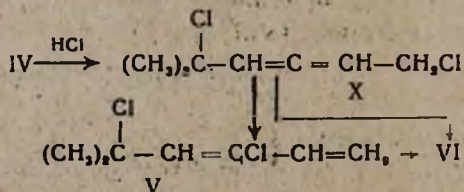
* В экспериментальной работе участвовал Р. Г. Агабабян.

4-хлорбутадиен-1,2 [5]. Исходя из указанного, нам представлялось интересным подробно изучить порядок присоединения хлористого водорода к дивинилацетиленовым системам в присутствии разных катализаторов. После детального изучения реакции присоединения хлористого водорода к соединениям (II, III, IV) в присутствии разных катализаторов (CuCl , NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3) было установлено, что при этом, действительно, образуются два изомерные дихлорида (V и VI), причем во всех случаях в первой стадии реакции всегда образуется монохлорид (IV), т. е. первая молекула хлористого водорода присоединяется по замещенной винильной группе винилизопропенилацетилена с образованием диметилвинилэтинилхлорметана (IV). Последний образуется также при взаимодействии хлористого водорода с диметилвинилэтинилкарбинолом или его метиловым эфиром путем замещения гидроксильной или метоксильной группы на хлор. Строение монохлорида (IV) доказано гидролизом с помощью раствора соды, при этом получен и идентифицирован диметилвинилэтинилкарбинол (III):



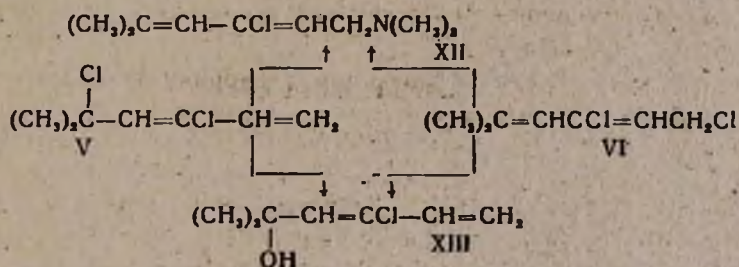
Таким образом установлено, что присоединение первой молекулы хлористого водорода к винилизопропенилацетилену идет селективно по той двойной связи, которая наиболее обогащена электронами, т. е. по электрофильному механизму. Эти данные хорошо совпадают с данными нашей лаборатории о присоединении α -хлоралкилэфиров к дивинилацетилену [6], а также с литературными данными относительно порядка электрофильного присоединения к диенинам этилгипохлорита [7] и метилгипобромита [8].

В дальнейшем в условиях реакции к хлориду (IV) присоединяется хлористый водород в положении 1,4 по винилэтинильному радикалу с образованием промежуточного очень неустойчивого алленового дихлорида (X), который в условиях опыта подвергается изомеризации с образованием двух изомерных дихлоридов (V и VI). Надо отметить, что все наши попытки выделить алленовый дихлорид (X) остались безуспешными:

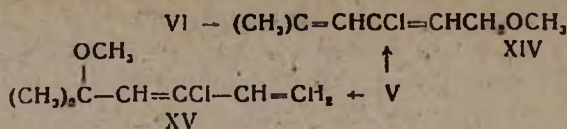


Специальным опытом показано, что дихлорид (V) в условиях опыта изомеризуется в дихлорид (VI). Обратная изомеризация нами не обнаружена. Можно сделать предположение, что дихлорид (V) получается не только изомеризацией дихлорида (X), но и присоединением второй молекулы хлористого водорода к диметилвинилэтинилхлорметану в положении 3,4. Интересно отметить, что при гидрохлориро-

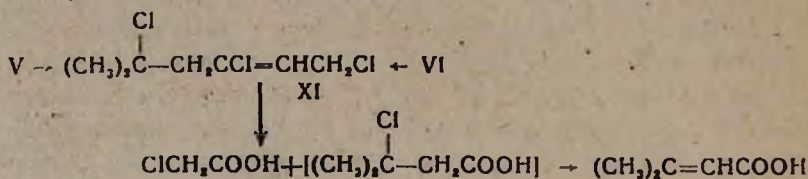
винии диметилвинилэтинилхлорметана (IV) в присутствии хлористого алюминия выход дихлорида (VI) сильно повышается. По-видимому, при гидрохлорировании диметилвинилэтинилкарбинола (III), винилизопренилацетилена (II) и диметилвинилэтинилхлорметана (IV) в присутствии хлористого алюминия образующийся алленовый дихлорид (X) в отличие от продукта гидрохлорирования винилацетилена [5] в условиях опыта полностью изомеризуется в диеновый дихлорид (VI). Кроме того, при повышении температуры реакции (60—70°) наряду с незначительным количеством дихлорида (VI) в основном образуется трихлорид (XI). Любопытно, что выход последнего в случае гидрохлорирования диметилвинилэтинилкарбинола и винилизопренилацетилена почти одинаков, а в случае диметилвинилэтинилхлорметана резко увеличивается. При проведении этой реакции в присутствии хлористой меди и хлористого аммония (в отличие от хлористого алюминия) выделено, как указано выше, два дихлорида (V и VI) изомерного строения с преобладанием первичного дихлорида (VI) (изомеры разделены перегонкой на эффективной колонке). Строение этих дихлоридов доказано спектральным анализом и химическим путем. В спектре поглощения дихлорида (V) обнаружены характерные частоты (1630 и 1655 см^{-1}) сопряженных двойных связей с незамещенной винильной группой (3080 см^{-1}), а в случае дихлорида (VI) частоты 1620 и 1650 см^{-1} сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой (3020 см^{-1}). При действии диметиламина на дихлорид (V), а также (VI) образуется один и тот же хлорамиин (XII) [10], т. е. в случае дихлорида (V) реакция идет с изомеризацией:



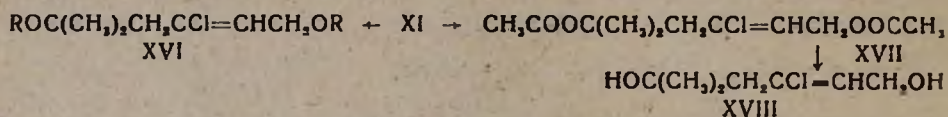
При гидролизе дихлоридов (V, VI) наблюдается обратное явление, т. е. в обоих случаях образуется третичный хлордиеновый спирт (XIII). Строение амина (XII) и спирта (XIII) доказано спектральным анализом. В спектре поглощения амина (XII) обнаружены полосы, характерные для сопряженных замещенных винильных групп (1630 и 1655 см^{-1}), а в спектре поглощения хлордиенового спирта (XIII) найдены сопряженные винильные группы, одна из которых не замещена (3092 см^{-1}). При получении эфиров из дихлоридов (V и VI) образуются в случае дихлорида (VI) только ожидаемый хлорэфир (XIV), а в случае дихлорида (V)—хлорэфиры (XIV и XV):



Строение эфиров (XIV и XV) доказано спектрально. В спектре поглощения эфира (XIV) обнаружена частота 3020 см^{-1} , характерная для сопряженной замещенной винильной группировки, а в спектре эфира (XV) частота 3090 см^{-1} , характерная для той же группировки с незамещенной винильной группой. Дихлорид (V) аналогично дихлориду (VI) в присутствии хлористого алюминия гидрохлорируется с образованием трихлорида (XI):



Строение его доказано окислением с помощью перманганата калия. При этом идентифицированы хлоруксусная и β , β -диметилакриловая кислоты. При нагревании трихлорида (XI) со спиртами в присутствии порошкообразного едкого кали получают соответствующие диэфиры (XVI). Трихлорид (XI) в растворе уксусной кислоты вступает в реакцию с ацетатом натрия и образует диацетат (XVII): при гидролизе последнего получен 5-метил-3-хлор-2-гексендиол-1,5 (XVIII):



Экспериментальная часть

Гидрохлорирование винилизопропенилацетилен (II) в присутствии хлористого алюминия при комнатной температуре. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещено 300 мл соляной кислоты и 10 г хлористого алюминия. При перемешивании из капельной воронки прибавлено 49 г винилизопропенилацетилен (II). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа, отделялся верхний слой, высушивался хлористым кальцием и перегонялся в вакууме. Получено 22 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV), т. кип. 40° при 35 мм, n_D^{20} 1,4812 [2], и 12 г дихлорида (VI) с т. кип. $79-80^\circ$ при 12 мм, n_D^{20} 1,5000 [2].

Гидрохлорирование диметилвинилэтинилкарбинола (III). Аналогично сказанному, из 160 мл соляной кислоты и 30 г диметилвинилэтинилкарбинола (III) в присутствии 5 г хлористого алюминия в течение 6 часов получено 4 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV) с т. кип. 37° при 35 мм, n_D^{20} 1,4820 [2] и 22 г дихлорида (VI) с т. кип. $78-79^\circ$ при 10 мм, n_D^{20} 1,5022 [2].

Гидрохлорирование метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола в присутствии хлористого алюминия. Из 160 мл соляной кислоты и 33 г метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола в присутствии 5 г хлористого алюминия в течение 6 часов при 20° выделено 3 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV), т. кип. 40° при 39 мм, n_D^{20} 1,4820 [2], и 15 г дихлорида (VI), т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5010 [2].

Гидролиз диметилвинилэтинилхлорметана (IV). В трехтубусную колбу помещены 15 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV) и 180 мл 10%-ного водного раствора поташа. Смесь при перемешивании нагревалась при 40—50° 6 часов. После обычной обработки выделено 11 г диметилвинилэтинилкарбинола (III), т. кип. 63—64° при 17 мм, n_D^{20} 1,4760; константы совпали с литературными данными [9].

Результаты опытов гидрохлорирования винилизопропенилацетилена (II), диметилвинилэтинилкарбинола (III) и диметилвинилэтинилхлорметана (IV) в присутствии хлористого алюминия при разных температурах приведены в таблице.

Гидрохлорирование (II, III и IV) в присутствии хлористого цинка протекает аналогично.

Гидрохлорирование диметилвинилэтинилкарбинола (III) в присутствии NH_4Cl , Cu_2Cl_2 . Смесь 275 г диметилвинилэтинилкарбинола, 1600 мл соляной кислоты, 50 г хлористой меди и 15 г хлористого аммония взбалтывалась 14 часов при 20°. Затем верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и разогнан в вакууме (на колонке 20 теоретических тарелок). Выделены следующие фракции: первая 106 г, т. кип. 76—77° при 13 мм; n_D^{20} 1,5090.

Найдено %: Cl 43,11

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

Вторая 151 г, т. кип. 84—85° при 13 мм; n_D^{20} 1,5020.

Найдено %: Cl 43,40

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

Общий выход 63%.

По данным спектрального анализа, первая фракция представляет собой вещество с сопряженными двойными связями (1630 и 1655 см^{-1}) с незамещенной винильной группой (3080 см^{-1}), а вторая фракция — вещество с сопряженными двойными связями (1620 и 1650 см^{-1}) с замещенной винильной группой (3020 см^{-1}).

Изомеризация третичного дихлорида (V) в первичный дихлорид (VI). а. В присутствии хлористой меди и хлористого аммония. Смесь 8 г дихлорида (V, т. кип. 73° при 100 мм; n_D^{20} 1,5090), 1,2 г хлористой меди, 1,2 г хлористого аммония и 10 мл соляной кислоты взбалтывалась 14 часов. После обычной обработки выделены: первая фракция 1 г, т. кип. 70—73° при 11 мм; n_D^{20} 1,5070; вторая фракция

Таблица 1

Наименование исходных веществ и количество в г	Соляная кислота в мл	$AlCl_3$ в г	Т. в °C	Время нагр. в часах	Наименование полу- ченного соединения	Общий выход в %	Выход кажд. соед. в %	Т. кип. в °C	Давлен. в мм	n_D^{20}
карбинол III 275	1600	*	комнат.	14	дихлориды V и VI	63	40 60	76—77 84—85	13 13	1,5090 1,5028
30	160	5	20—23	6	монохлорид IV дихлорид VI	70,5	16 84	37 77—78	35 10	1,4810 1,5022
165	700	15	45—50	5	дихлорид VI	69	—	78—79	10	1,5030
55	280	3	70—80	3,5	дихлорид VI трихлорид XI	50	40 60	56—57 75—76	2 1	1,5000 1,4840
монохлорид IV 35	150	4	20—22	6	монохлорид IV дихлорид VI	70	15 85	37 78	34 10	1,4812 1,5023
130	700	20	40—45	4	дихлорид VI	79	49 51	61—62 76—78	3 3	1,5000 1,4850
125	600	15	60—65	18	трихлорид XI	68	—	82—83	6	1,4849
винилизопропенил- ацетилен II 70	300	10	20—22	4	монохлорид IV дихлорид VI	49	65 35	40 78—80	40 12	1,4812 1,5000
50	300	7	70—75	35	дихлорид VI трихлорид XI	51	67 33	79—80 74	13 1	1,4998 1,4849

* Опыт проведен в присутствии 50 г Cu_2Cl_2 и 15 г NH_4Cl .

5,4 г. т. кип. 79° при 10 мм; n_D^{20} 1,5028. Вторая фракция представляет собой первичный дихлорид (VI): спектр поглощения показывает характерные частоты сопряженных замещенных винильных групп (3020 см^{-1}).

б. В присутствии хлористого алюминия. Смесь 9 г дихлорида (V, т. кип. 73° при 10 мм, n_D^{20} 1,5090), 1 г хлористого алюминия, 30 мл 16%-ной соляной кислоты взбалтывалась 18 часов. После обработки продукта и многократной разгонки в вакууме получено 3 г дихлорида, т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5825; константы последнего соответствуют первичному дихлориду (VI). Спектр поглощения показывает характерные частоты замещенной винильной группы (3020 см^{-1}).

Попытки изомеризации первичного дихлорида. а. В присутствии хлористой меди и хлористого аммония. Смесь 10 г дихлорида (VI, т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5010), 2 г хлористой меди, 1 г хлористого аммония и 20 мл соляной кислоты взбалтывалась 17 часов. После обычной обработки выделено обратно 3 г дихлорида с т. кип. 68° при 6 мм, n_D^{20} 1,5015, остальное осмолилось. Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой (3015 см^{-1}).

б. В присутствии хлористого алюминия. Смесь 10 г дихлорида (VI, т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5010), 1 г хлористого алюминия, 25 мл соляной кислоты и 25 мл воды взбалтывалась 13 часов. После обычной обработки дихлорид в неизмененном виде получен обратно.

Синтез хлорамина (XII). а. Из первичного дихлорида (VI). Из 10 г дихлорида и 10 г газообразного диметиламина в 200 мл сухого эфира получено 10 г хлордиенового амина (XII) с т. кип. 68° при 3 мм, n_D^{20} 1,4798. Т. пл. пикрата $93-94^{\circ}$. Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей (1630 и 1655 см^{-1}) с замещенной винильной (3020 см^{-1}) группой. Константы хлорамина (XII) совпадают с литературными данными [10].

б. Из третичного дихлорида (V). Из 16 г дихлорида и 10 г газообразного диметиламина в 200 мл сухого эфира получено 10 г хлордиенового амина (XII) с т. кип. 76° при 8 мм, n_D^{20} 1,4819, т. пл. пикрата $93-94^{\circ}$ [10]. Спектр поглощения показывает в основном характерную частоту сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой.

Получение спирта (XIII). а. Из третичного дихлорида (V). Смесь 20 г дихлорида, 20 г едкого кали и 300 мл воды перемешивалась 12 часов при $55-60^{\circ}$. После обработки выделено 11 г хлордиенового спирта (XIII) с т. кип. $68-69^{\circ}$ при 8 мм, n_D^{20} 1,5000. Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с незамещенной винильной группой (3092 см^{-1}). Спирт (XIII) идентичен известному образцу [3].

б. Из первичного дихлорида (VI). Из 45 г дихлорида и 45 г едкого кали в 630 мл воды аналогично вышеописанному получено 38 г хлордиенового спирта (XIII) с т. кип. 70° при 10 мм, n_D^{20} 1,4968 [3]. Спектр поглощения показывает частоту, характерную для свободной винильной группы (3090 см^{-1}).

Получение эфиров (XIV—XV). а. Из первичного дихлорида (VI). Из 10 г дихлорида, 3 г металлического натрия в 100 мл метилового спирта перемешиванием в течение 6 часов при $62\text{--}64^{\circ}$ получено 7,5 г метилового эфира (XIV) с т. кип. 77° при 10 мм, n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 0,9795.

Найдено %: С 59,39; Н 7,89
 $C_6H_{13}OCl$. Вычислено %: С 59,81; Н 8,09.

Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой.

б. Из третичного дихлорида (V). Из 10 г дихлорида аналогично вышеописанному при нагревании в течение 4 часов при $50\text{--}60^{\circ}$ получены: первая фракция 3 г, т. кип. 75° при 14 мм; n_D^{20} 1,4878; d_4^{20} 0,9801.

Найдено %: С 59,40; Н 7,81
 $C_6H_{13}OCl$. Вычислено %: С 59,81; Н 8,09.

которая представляет эфир (XV). Спектр показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с незамещенной винильной группой (3090 см^{-1}); вторая фракция 6 г, т. кип. 77° при 10 мм; n_D^{20} 1,4760; константы ее соответствуют эфиру (XIV).

Гидрохлорирование дихлоридов. а. Первичного дихлорида (VI). Смесь 20 г дихлорида, 2 г хлористого алюминия и 300 мл соляной кислоты нагревалась 6 часов при $60\text{--}75^{\circ}$. После обычной обработки выделено 14,2 г трихлорида (XI) с т. кип. 82° при 4 мм, n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,1791. MR_D найдено 49,05, вычислено 48,66.

Найдено %: Cl 51,76
 $C_7H_{11}Cl_3$. Вычислено %: Cl 52,25.

б. Третичного дихлорида (V). Из 20 г дихлорида, 3 г хлористого алюминия и 300 мл соляной кислоты аналогично вышеописанному получено 16 г трихлорида (XI) с т. кип. $82\text{--}84^{\circ}$ при 5 мм; n_D^{20} 1,4818.

Окисление 5-метил-1,3,5-трихлоргексена-2 (XI). 6,5 г трихлорида (XI) были смешаны с 80 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 4 часов небольшими порциями добавлено 10,6 г мелко растертого перманганата калия. При окислении температура смеси поддерживалась при $5\text{--}8^{\circ}$. На следующий день перекись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой. Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира

получены: первая фракция, т. кип. 185—189° при 680 мм, которая представляет собой хлоруксусную кислоту, т. пл. 62°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала. Вторая фракция, т. кип. 86—87° при 3 мм, т. пл. 70°, которая представляет собой 3,3-диметил-акриловую кислоту [11]. Последняя образуется в момент перегонки 2-хлоризовалериановой кислоты в результате отщепления хлористого водорода.

5-Метил-1,5-диметокси-3-хлоргексен-2 (XVI, R=CH₃). В колбу помещалось 10,3 г порошкообразного едкого кали и 50 мл сухого метилового спирта. К последнему по каплям в течение 30 минут добавлялось 20 г трихлорида (XI). Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане 6 часов. Смесь экстрагирована эфиром, высушена сернистым магнием и после отгонки эфира и спирта остаток разгонялся в вакууме. Получено 10 г (выход 56,1%) 5-метил-1,5-диметокси-3-хлоргексена-2, т. кип. 58—59° при 2 мм, n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,0153. MR_D найдено 52,36, вычислено 52,44.

Найдено %: С 56,21; Н 8,77

C₉H₁₇O₂Cl. Вычислено %: С 56,10; Н 8,83.

5-Метил-1,5-диэтокси-3-хлоргексен-2 (XVI, R=C₂H₅). В колбу помещаются 21,2 г порошкообразного едкого кали и 100 мл сухого этилового спирта. К последнему по каплям в течение 30 минут добавлялся 41 г трихлорида (XI). Реакционная смесь обработана, как описано в предыдущем опыте. Получено 16,3 г (выход 41,02%) 5-метил-1,5-диэтокси-3-хлоргексана-2, т. кип. 72—73° при 3 мм, n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,0318. MR_D найдено 59,95, вычислено 60,68.

Найдено %: Cl 16,00; 15,89

C₁₁H₂₁O₂Cl. Вычислено %: Cl 16,02.

5-Метил-1,5-диацетокси-3-хлоргексен-2 (XVII). В колбу помещалось 10 г ацетата натрия, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г трихлорида (XI). Смесь нагревалась на бане Вуда в течение 24 часов при 85—90°. Затем нейтрализована содой, экстрагирована эфиром, высушена сернистым магнием, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 5 г (остаток 1,5 г) 5-метил-1,5-диацетокси-3-хлоргексена-2 (XVII). Выход 45,4%, т. кип. 89—91° при 4 мм, n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,0798. MR_D найдено 63,33, вычислено 60,71

Найдено %: Cl 14,98

C₁₁H₁₇O₄Cl. Вычислено %: Cl 14,28.

Гидролиз 5-метил-1,5-диацетокси-3-хлоргексена-2. В колбу помещено 143 мл 10%-ного спиртового раствора едкого натра и 20 г диацетата (XVII). Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов и оставлена на ночь. Спирт отогнан, реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сернистым магнием и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме.

Получено 11,2 г (выход 84,8%) 5-метил-1,5-диоксн-3-хлоргексена-2 (XVIII) с т. кип. 78—80°, при 2 мм, n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,0287. MR_D найдено 42,36, вычислено 41,9.

Найдено %: Cl 21,40; 21,02
 $C_7H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 21,5.

В ы в о д ы

1. Исследован порядок присоединения хлористого водорода к винилизопропенилацетилену, диметилвинилэтинилкарбинолу и диметилвинилэтинилхлорметану в присутствии разных катализаторов.

2. Показано, что присоединение первой молекулы хлористого водорода к винилизопропенилацетилену происходит по электрофильному механизму в положении 1,2 по замещенной винильной группе.

3. Гидрохлорированием диметилвинилэтинилкарбинола и винилизопропенилацетилена в присутствии хлористого алюминия при 60—70° образуется 1,3,5-трихлор-5-метил-2-гексен.

4. Изучены некоторые превращения полученных дихлоридов и трихлорида.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 3 XI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Օ. Բադանյան և Գ. Ա. Մուսախանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXVIII: Վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի, դիմերիլվինիլէթիլկարբինոլի և դիմերիլվինիլէթիլքլորմեթանի ճեղքաբաժանմանը սարքեր կատարվող առարկաների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Վինիլացետիլենային և դիվինիլացետիլենային սխտեմների հիդրոքլորացմանը նվիրված են բաղաժաթիլ աշխատանքներ: Ներկա հաղորդումը վերաբերվում է վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի, դիմերիլվինիլէթիլկարբինոլի և դիմերիլվինիլէթիլքլորմեթանի ու քլորաջրածնի փոխազդեցության ուսուցիչի ուսումնասիրությանը: Ցույց է արված, որ քլորաջրածնի առաջին մոլեկուլը միանում է վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի տեղակալված վինիլ խմբին, ապա՝ էթիլարոֆիլ մեխանիզմով, իսկ դիմերիլվինիլէթիլկարբինոլի դեպքում նախ ընթանում է հիդրոքսիլ խմբի տեղակալումը քլորի առումով, ապա ստացված դիմերիլվինիլէթիլքլորմեթանին միանալով երկրորդ մոլեկուլ քլորաջրածնին առաջանում են համապատասխան իզոմեր դիքլորիդներ, որոնք որոշ պայմաններում իզոմերանում են: Ապացուցվել է, որ նշված միացությունների հիդրոքլորացման ժամանակ ($AlCl_3$ -ի ներկայությամբ) լավ ելքով ստացվում է նաև արիքլորիդ: Վերջինս ստացվում է նաև միջանկյալ դիքլորիդների հիդրոքլորացումից: Ուսումնասիրված են ինչպես դիքլորիդների, նույնպես և արիքլորիդի մի շարք փոխարկման ուղիներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. D. Coffman, J. A. Niewland, W. H. Carothers*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2048 (1933), *А. Е. Акопян*, ЖПХ **27**, 639 (1954).
2. *И. Н. Назаров, Я. М. Ямбиков*, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 66; *И. Н. Назаров, Я. М. Ямбиков, М. В. Куварзина*, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 135.
3. *И. Н. Назаров, А. И. Кахнишвили, В. Ф. Рябченко*, Сб. статей по общей химии, **2**, 913 (1953).
4. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 415 (1958).
5. *С. А. Вартамян, Ш. Q. Бадаян*, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 231 (1962).
6. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 139 (1961).
7. *А. Л. Клебanskiй, Д. М. Красинская, Л. Г. Сафонова*, ЖОХ **18**, 1231 (1946).
8. *А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева*, ЖОХ, **30**, 1818, (1960).
9. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, ОХН **1938**, 683.
10. *С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, Г. А. Мусаханян*, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ **9**, 29 (1956).
11. Словарь орг. соединений **1**. ИЛ, Москва, 1949, 884.

Г. Т. Мартиросян и Э. А. Григорян

Присоединение аминов к изопрену

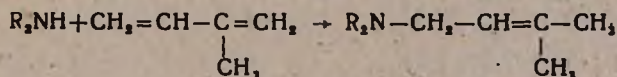
В ходе работ с четвертичными аммониевыми соединениями нам приходится часто исходить из аминов, содержащих β , γ -непредельные группы.

Синтез последних до сих пор мы осуществляли взаимодействием соответствующих аминов с β , γ -непредельными галоидалкенилами, получающимися в свою очередь гидрогалоидированием 1,3-диенов. Суммарный выход аминов при этом не превышает 50%.

Из литературных данных известно, что металлический натрий катализирует реакцию присоединения аминов к олефинам. В случае простых олефинов (этилен, пропилен, изобутилен и т. д.) реакция протекает при 200° (800—1000 атм.) [1], а в случае стирола уже при 40—50° и атмосферном давлении, приводя к соответствующим β -фенилэтиламинам с хорошими выходами [2, 3].

Имеется ряд патентных указаний по присоединению аминов к бутадиену-1,3 в присутствии каталитических количеств металлического натрия. Реакция протекает при 70—130° (в автоклаве), приводя к соответствующим N-бутениламинам [1, 4, 5]. Имеется также один американский патент [6], согласно которому первичные алифатические амины реагируют с бутадиеном-1,3 в присутствии щелочных металлов или их аминных солей с образованием алкилполиениламинов, т. е. в данном случае имеет место также и реакция теломеризации.

Настоящая статья посвящена присоединению некоторых первичных и вторичных аминов к изопрену. Реакция протекает гладко, с саморазогреванием, присоединение происходит исключительно в положении 1,4, приводя в случае первичных аминов к смеси алкилмоно- и ди-3-метилбутен-2-иламинов, а в случае вторичных аминов—к диалкил-3-метилбутен-2-иламинам:



Результаты приведены в таблице.

Следует отметить, что в применяемых нами условиях метиланилин и диизогексиламин не присоединяются к изопрену.

Экспериментальная часть

1. *Присоединение диметиламина к изопрену.* Смесь 18 г (0,4 моля) сухого диметиламина в 100 мл абсолютного бензола, 27,2 г (0,4 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивалась

Таблица

Результаты взаимодействия аминов с изопреном в присутствии каталитических количеств металлического натрия

Исходный амин	Полученный амин	Выход	Т. кип. (давл.) в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{25}	MR _D		Т. пл. пик- рата в °С	Примечание
						найде- но	вычис- лено		
(CH ₃) ₃ NH	$(CH_3)_3N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	82	114—116/680					101*	опыт проведен в абсо- лютном бензоле
(C ₂ H ₅) ₂ NH	$(C_2H_5)_2N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	80	45—47/10		1,4381			98*	
(CH ₃) ₃ NH	$(CH_3)_3N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	83,1	58—59/11	0,8413	1,4625	45,5	45,0	110*	
(CH ₃) ₃ NH	$(CH_3)_3N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	78,4	71—72/10		1,4695			143	
C ₂ H ₅ NH ₂	$C_2H_5NH-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	18,4 (20)	132—134/680	0,7824	1,4369	37,66	37,82	156—157**	опыт проводили как в растворителе, так и без него
	$C_2H_5N(CH_3)-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	38,4 (42,5)	87—89/13	0,8113	1,4588	60,96	60,62	113—114**	
CH ₃ NH ₂	$CH_3N(CH_3)-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	36,66	82—83/19		1,4560			66*	опыт проводили в абсо- лютном бензоле

* Смешанная проба не дает депрессии температуры плавления.

** Приводится температура плавления хлоргидрата.

в течение 50 минут. Через 5—10 минут произошло саморазогревание, сопровождающееся почернением реакционной смеси. Температура достигла 45° . Реакционная смесь охлаждалась водой; охлаждение и перемешивание продолжались до прекращения разогревания реакционной смеси. Раствор был декантирован с натрия и промыт избытком соляной кислоты. Подщелачиванием солянокислого раствора получено 37 г (82%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2, т. кип. $114\text{--}116^{\circ}$ при 680 мм и т. пл. пикрата 101° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [7].

2. *Присоединение диэтиламина к изопрену.* Смесь 36,5 г (0,5 моля) сухого диэтиламина, 20,4 г (0,3 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивалась в течение 1 часа. Через 5—10 минут произошло саморазогревание, сопровождающееся покраснением реакционной смеси. Температура достигла 55° . Реакционную смесь охлаждали водой; перемешивание продолжали до прекращения разогревания смеси. Раствор был декантирован с натрия и перегнан.

После отгонки избытка диэтиламина (12,5 г) остаток перегнан в вакууме. Получено 33,9 г (80%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. $45\text{--}47^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4371. Пикрат плавится при 98° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [8].

3. *Присоединение пирролидина к изопрену.* Смесь 14,2 г (0,2 моля) пирролидина, 13,6 г (0,2 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 40 минут. Опыт протекает аналогично предыдущему. Получено 23,1 г (83,1%) N-3-метилбутен-2-илпирролидина с т. кип. $58\text{--}59^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 0,8413. M_{RD} найдено 45,5, вычислено 45,0.

Найдено %: С 77,70; Н 12,40; N 10,15

$C_8H_{17}N$. Вычислено %: С 77,68; Н 12,23; N 10,07.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 110° .

4. *Присоединение пиперидина к изопрену.* Смесь 25,5 г (0,3 моля) пиперидина, 20,4 г (0,3 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 50 минут. Опыт протекает аналогично предыдущему. Получено 36 г (78,4%) N-3-метилбутен-2-илпиперидина, т. кип. $71\text{--}72^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4695 и т. пл. пикрата 143° . По литературным данным [8], т. кип. $79\text{--}80^{\circ}/14$ мм, n_D^{20} 1,4700 и т. пл. пикрата $145\text{--}146^{\circ}$.

5. *Присоединение этиламина к изопрену.* а) Смесь 29,2 г (0,65 моля) этиламина, 100 мл бензола, 91 г (1,3 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 5 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено:

1. 12,5 г (18,4%) этил-(3-метилбутен-2-ил)-амина с т. кип. $132\text{--}134^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4369; d_4^{20} 0,7824. M_{RD} найдено 37,66, вычислено 37,82.

Найдено %: С 74,53; Н 13,01
 $C_7H_{13}N$. Вычислено %: С 74,33; Н 13,27.

Т. пл. хлоргидрата 156—157°.

Найдено %: $\bar{Cl}$ 24,05
 $C_7H_{13}N\bar{Cl}$. Вычислено %: $\bar{Cl}$ 23,74.

2. 45,2 г (38,4%) этилди-(3-метилбутен-2-ил)-амина с т. кип. 87—89°/13 мм, n_D^{20} 1,4588; d_4^{20} 0,8113. MR_D найдено 60,96, вычислено 60,92.

Найдено %: С 79,67; Н 12,64
 $C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: С 79,55; Н 12,7.

Т. пл. хлоргидрата 113—114°.

Найдено %: $\bar{Cl}$ 16,2
 $C_{12}H_{23}N\bar{Cl}$. Вычислено %: $\bar{Cl}$ 16,3.

6) Опыт повторяли как в (а), но без бензола и получили те же амины соответственно с 20 и 42,5% выходами.

6. *Присоединение метиламина к изопрену.* Смесь 9,3 г (0,3 моля) метиламина, 100 мл бензола, 40,8 г (0,6 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 5 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 18,4 г (36,6%) метилди-(3-метилбутен-2-ил)-амина с т. кип. 82—83°/19 мм, n_D^{20} 1,4560. Пикрат плавится при 66° и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [9].

В ы в о д ы

1. Показано, что метиламин, этиламин, диметиламин, диэтиламин, пирролидин и пиперидин присоединяются к изопрену в присутствии каталитических количеств металлического натрия, приводя к соответствующим N-3-метилбутен-3-иламинам с хорошими выходами.

2. Впервые описываются N-3-метилбутен-2-илпирролидин, этил-(3-метилбутен-2-ил)-амин и этилди-(3-метилбутен-2-ил)-амин.

Институт органической химии
 АН АрмССР

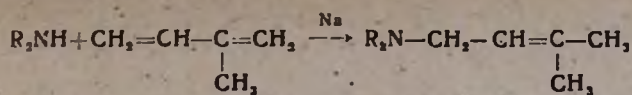
Поступило 29 XII 1962

Գ. Ռ. Մարտիրոսյան և է. Ա. Գրիգորյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԻԶՊՐԵՆՆԻՆ

Ա մ ֆ ո ռ մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մեթիլամինը, էթիլամինը, դիմեթիլամինը, դիէթիլամինը, պիրոլիդինը և պիպերիդինը կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ միանում են իզոպրենին: Միացումը կատարվում է 1—4 դիրքում և ստացվում են համապատասխան N-3-մեթիլբուտեն-2-իլ ամիններ բարձր ելքերով:



Արդյունքները բերված են աղյուսակում: Պետք է նշել նաև, որ մեթիլանիլներ, և դիրդոհեքսիլամինը նույն պայմաններում չեն միանում իզոպրենին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

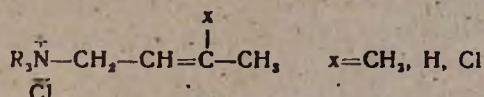
1. B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott, G. W. Whitman, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1899 (1954).
2. H. Bestian, Lieb. Ann. **566** 210 (1950).
3. R. Wegler, G. Pieper, Ber. **83**, 1 (1950).
4. Патент США, 2495890 [С. А. **44**, 3298 (1950)].
5. Патент США, 2501509 [С. А. **44**, 5903 (1950)].
6. Патент США, 2518528 [С. А. **44**, 10729 (1950)].
7. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ **28**, 1259 (1958).
8. И. Н. Назаров, В. Н. Пакрегова, Л. И. Шмюнина, ЖОХ **22**, 611 (1952).
9. Г. Т. Мартиросян, Канд. диссерт. Ереван, 1961.

А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян и С. Т. Кочарян

Исследования в области аминов и аммониевых солей

Сообщение XXII. Термическое расщепление аммониевых солей

При термическом расщеплении аммониевых солей общей формулы



легкость отщепления β, γ -непредельной группы растет с увеличением электроположительного индуктивного эффекта заместителя „x“ [1].

В продолжение этих работ в круг исследования внесены аммониевые соли, содержащие также и 3-метил-5-метоксипентен-2-ильную и 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильную группы.

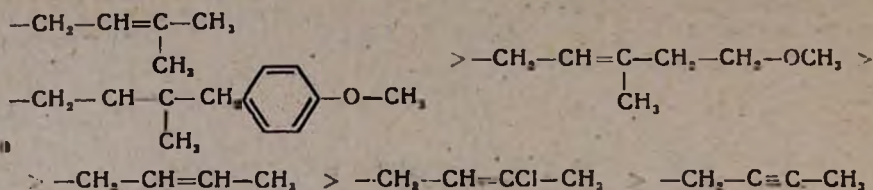
Полученные результаты приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что замена метильной группы в соли I на фенильную (соль VIII), по аналогии с солями с 3-метилбутен-2-ильной группой [2—4], снижает температуру термического расщепления на 130° и направляет реакцию в сторону образования соответствующего хлорида. Образование диена можно достигнуть нагреванием соли или эквимолекулярной смеси диметиланилина и 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 лишь при более высокой температуре (IX).

Результаты термического расщепления солей IV, V, VI, содержащих одновременно две способные к отщеплению β, γ -непредельные группы, показывают, что 3-метил-5-метоксипентен-2-ильная группа превосходит по легкости отщепления бутин-2-ильную, 3-хлорбутен-2-ильную и кротильную группы.

Как видно из таблицы, в качестве безазотистых продуктов расщепления соли III образуются изопрен и 1-метокси-3-метилпентадиен-2,4 в молярном соотношении 65:35. Этот факт свидетельствует о затормаживающем влиянии метоксиметильной группы на отщепление β, γ -непредельной группы. Несколько иная картина наблюдается при расщеплении соли XI. Здесь в результате реакции образуется эквимолекулярная смесь диенов—изопрена и 1-(*n*-метоксифенил)-2-метилбутадиена-1,3, т. е. легкость отщепления 3-метилбутен-2-ильной и 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильной группы одинакова.

На основании полученных данных исследуемые группы могут быть внесены в составленный нами ранее ряд легкости отщепления β, γ -непредельных групп при термическом расщеплении следующим образом:



Интересно отметить также, что термическое расщепление аммониевых солей, содержащих 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильную группу (X и XI), в отличие от солей с 3-метил-5-метоксипентен-2-ильной группой (I, IV, V, VI, VII, IX) не сопровождается побочными реакциями.

В этом отношении 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильная группа также напоминает 3-метилбутен-2-ильную группу.

Описание эксперимента

1. Термическое расщепление хлористого триметил-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-аммония. 38,2 г (0,18 моля) испытуемой соли нагревалось в колбе Вюрца, соединенной с холодильником и приемником, в течение 30 минут при 200—215°. Отгон в количестве 15,8 г промывался избытком соляной кислоты, безазотистый продукт отделялся (14 г), высушивался и перегонялся. Получено:

I. 11 г (0,098 моля, 54,5%) 5-метоксипентадиена-1,3 с т. кип. 130—131° при 680 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,8381 [5].

II. 2,7 г (0,024 моля, 13,4%) полимера вышеупомянутого диена.

Найдено %: С 73,70; Н 10,78; Cl нет
($C_7H_{12}O$)_n. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71.

Из кислотного раствора подщелачиванием выделено 1,2 г (0,0077 моля, 4,28%) 1-диметиламино-3-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 64—65°/7 мм, n_D^{20} 1,4458. Пикрат плавится при 89° и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [5].

Остаток в реакционной колбе (21,6 г) экстрагирован эфиром. Перегонкой получено 0,9 г (3,21%) 1-диметиламино-3-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 62—64°/6 мм. Пикрат плавится при 88° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из эфирного экстракта получено также 1,05 г (5,1%) полимера 3-метил-5-метоксипентадиена-1,3.

Найдено %: С 73,40; Н 11,05
($C_7H_{12}O$)_n. Вычислено %: С 75,0; Н 10,71.

После экстракции к остатку в реакционной колбе добавлен эфир и обработан щелочью.

В эфире титрованием найдено 0,108 молей (60%) амина, пикрат которого плавится при 216° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

Термическое расщепление солей III, IV, V, VI, VII и IX проведено аналогично вышеприведенному, результаты приведены в таблице.

II. Термическое расщепление хлористого диметилфенил-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-аммония. 52 г (0,192 моля) испытуемой соли нагревалось в колбе с обратным холодильником при 68—85° в течение одного часа. Реакционная смесь промыта избытком соляной кислоты, безазотистый продукт отделен, высушен и перегнан. Получено 20,5 г (0,138 моля, 71,6%) 1-хлор-5-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 79—82° при 15 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9908 [6].

Из кислотного раствора подщелачиванием выделено:

I. 20,4 г (0,168 моля 87,5%) диметиланилина с т. кип. 48—50 при 3 мм. Пикрат плавится при 154° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

II. 1 г (2,5%) метилфенил-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-амина с т. кип. 136—140° при 3 мм, n_D^{20} 1,5395 [7].

III. Термическое расщепление хлористого триметил-[3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ил]-аммония. 15,7 г (0,05 моля) испытуемой соли нагревалось при 200—205° в течение 30 минут. Реакционная смесь экстрагирована эфиром. Получено 7,5 г (96,2%) полимера 1-(*n*-метоксифенил)-3-метилбутадиена-1,3.

Найдено %: С 82,86; Н 8,16

(C₁₂H₁₄O)_n. Вычислено %: С 82,75; Н 8,20.

К остатку в реакционной колбе добавлен эфир и обработан водной щелочью. Титрованием эфира обнаружено 0,042 моля (84%) амина с т. пл. пикрата 216°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

Термическое расщепление соли XI проведено аналогично расщеплению X. Результаты приведены в таблице.

В ы в о д ы

Изучено термическое расщепление ряда четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-метил-5-метоксипентен-2-ильную и 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильную группу.

Показано, что в ранее полученном ряду легкости отщепления β, γ-непредельных групп [3-метил-5-метоксипентен-2-ильная группа может занять место между бутен-2-ильной и 3-метилбутен-2-ильной группами, а 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильная группа рядом с 3-метилбутен-2-ильной.

Таблица

Результаты термического расщепления солей аммония

№ п/п	Катион исходной хлористой соли $R = -CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} = C-CH_2-CH_2-OCH_3$	T, реак- ции в °C	Безазотистые продукты (выход в %)	Азотсодержащие продукты (выход в %)
1	2	3	4	5
I	$(CH_3)_3N^+-R$	200—205	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH-CH_2-OCH_3$ (73)	$(CH_3)_3N \cdot HCl$ (60); $(CH_3)_3N-R$ (7,5)
II	$(CH_3)_3N^+-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} = C-CH_2^+$	200	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH_2$ (96)	$(CH_3)_3N \cdot HCl$ (98)
III	$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH_2-CH=\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}-CH_2 \end{matrix}$	150—170	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH_2$ (60) $CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH-CH_2-OCH_3$ (32)	$(CH_3)_3N-R$ (43) $(CH_3)_3N-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} = C-CH_2$ (24)
IV	$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH_2-CH=CH-CH_2 \end{matrix}$	165—175	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH-CH_2-OCH_3$ (69) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (8,5)	$(CH_3)_3N-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} = CH-CH_2$ (49) $(CH_3)_3N-R$ (29)
V	$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH_2-CH=CCl-CH_2 \end{matrix}$	170—185	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH-CH_2-OCH_3$ (42)	$(CH_3)_3N-CH_2-CH=CCl-CH_2$ (59) $(CH_3)_3N$ (5) $CH_3N \begin{matrix} \diagup \\ CH_2-CH=CCl-CH_2 \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ (11)

1	2	3	4	5
VI	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	160—180	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (58)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (45) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (8) $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (3)
VII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	160—175	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (67)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{R}$ (58)
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	68—85	$\text{R}-\text{Cl}$ (72)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (85); $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{R}$ (2,5)
IX	Смесь $\text{R}-\text{Cl}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	160—175	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (51)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (59) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{R}$ (5)
X	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	200—205°	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (86)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{HCl}$ (84)
XI	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \end{matrix}$	175—185	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (49) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (50)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (40) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_3$ (48)

* Термическое расщепление этой соли проводилось нами ранее [3].

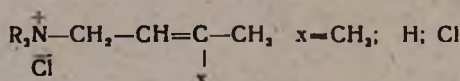
Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան և Ս. Յ. Կոչարյան

ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻԱԿԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXII: Ամոնիակային աղերի բերմիկ նեղքումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էինք տվել, որ



ընդհանուր ֆորմուլայով ամոնիակային աղերի թերմիկ ճեղքման ժամանակ β , γ -չհագեցած խմբի պոկման դյուրինությունը աճում է „x“ տեղակալիչի էլեկտրոդրական ինդուկտիվ էֆեկտի մեծացմանը զուգընթաց [1]:

Որպես ալդ աշխատանքների շարունակություն ներկա հոդվածում ուսումնասիրությունների շրջանն են մտցվել նաև 3-մեթիլ-5-մեթոքսիպենտեն-2-իլ և 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ խմբի պարունակող ամոնիակային աղեր:

Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Աղյուսակում բերված տվյալներից երևում է, որ I աղում մեթիլ խմբի փոխարինումը ֆենիլ խմբով (VIII) մոտավորապես 130° իջեցնում է թերմիկ ճեղքման ջերմաստիճանը և ուղղում է ռեակցիան դեպի համապատասխան ակիլիզալոգենիդի առաջացում:

III, IV, V, VI և XI աղերի ճեղքման արդյունքները մեզ հնարավորություն տվեցին որոշելու ուսումնասիրվող խմբերի տեղը β , γ -չհագեցած խմբերի պոկման դյուրինության շարքում:

Այսպես, պարզվեց, որ 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ և 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբերի պոկման դյուրինությունները հավասար են, իսկ 3-մեթիլ-5-մեթոքսիպենտեն-2-իլ խումբը գտնվում է 3-մեթիլբուտեն-2-իլ և բուտեն-2-իլ խմբերի միջև:

Տեղին է նշել, որ 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիակային աղերի թերմիկ ճեղքումը ի տարբերություն 3-մեթիլ-5-մեթոքսիպենտեն-2-իլ խումբ պարունակող աղերի ընթանում է առանց կողմնակի ռեակցիաների: Ալդ տեսակետից 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ խումբը նույնպես հիշեցնում է 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР 32, 87 (1961).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР 30, 271 (1960).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ 31, 819 (1960).
4. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, ДАН АрмССР 35, 129 (1962).
5. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961).
6. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1956).
7. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР 35, 67 (1962).

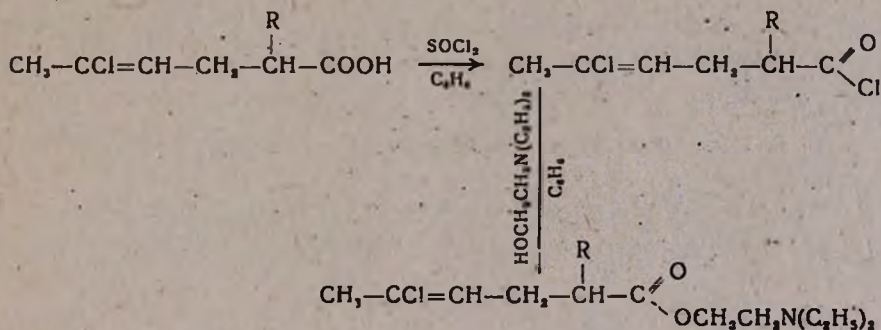
М. Т. Дангян, М. Г. Залинян и С. В. Аракелян

Получение 2-диэтиламиноэтиловых эфиров замещенных γ-хлоркротилуксусных кислот

Известно, что аминокислоты некоторых карбоновых кислот, в частности замещенных уксусных кислот, проявляют высокую спазмолитическую и холинолитическую активность и имеют большое применение в медицинской практике [1].

Однако среди известных спазмолитических соединений до сих пор не описаны вещества, содержащие олефиновый радикал, в котором у двойной связи находился бы атом галогена.

Мы сочли целесообразным синтезировать некоторые 2-диэтиламиноэтиловые эфиры замещенных γ-хлоркротилуксусных кислот, ранее описанных нами и другими исследователями [2]. Нами синтезированы и охарактеризован небольшой ряд аминокислот этих кислот по схеме:



где R = C₂H₅, изо-C₂H₁₁, C₆H₁₁, C₆H₅, C₆H₅CH₂, C₆H₅OC₂H₄CH₃, C₂H₅OC₂H₄CH₃,

Полученные аминокислоты, возможно, могут проявлять биологическую активность, так как они, как и тразентин, папаверин, 2-диэтиламиноэтиловый эфир циклогексилаллилуксусной кислоты, в своих молекулах содержат основные элементы активности аминокислот — фенильные, бензильные, циклогексильные, алкильные и, наконец, олефиновые группировки.

Ввиду общности методики получения хлорангидридов и аминокислот двузамещенных уксусных кислот в экспериментальной части дается общее описание их получения.

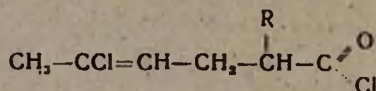
Экспериментальная часть

Хлорангидриды замещенных γ-хлоркротилуксусных кислот.

В 0,25 л круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,055 моля замещенной

γ -хлоркродилуксусной кислоты, 0,06 моля хлористого тионила и 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения заметного выделения хлористого водорода и сернистого газа.

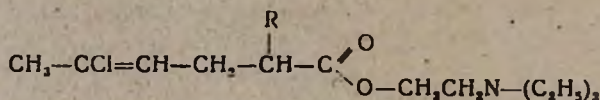
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₄ H ₉	64,4	108—114/10	1,4720	1,0646	58,63	58,02	31,41	31,7
изо-C ₃ H ₇	62,3	111—114/10	1,4610	1,0426	63,18	62,64	30,34	29,95
C ₆ H ₁₁	88,5	121—125	1,4992	1,1206	65,26	64,71	28,87	28,51
C ₈ H ₁₇	53	131—140	1,5430	1,1930	63,95	63,65	29,66	29,21
C ₆ H ₅ CH ₂	53	133—140/5	1,5410	1,1512	70,15	68,65	28,00	27,62
C ₆ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	57,6	165—176/6	1,5295	1,1789	78,86	78,70	23,90	23,58
C ₆ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	52,2	168—178	1,5280	1,1599	83,60	83,31	22,71	22,54

после чего заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют бензол. Остаток перегоняют в вакууме. Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %			
							Cl		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₄ H ₉	58,2	156—158/10	1,4630	0,9872	86,63	86,11	12,07	11,70	4,38	4,61
изо-C ₃ H ₇	61,6	153—156/6	1,4620	0,9812	90,25	90,73	11,33	11,18	4,20	4,40
C ₆ H ₁₁	67,1	184—191/9	1,4800	1,0121	92,4	91,52	10,60	10,77	4,72	4,24
C ₈ H ₁₇	81,2	185—192/10	1,5105	1,0563	91,66	90,72	10,48	10,97	4,23	4,33
C ₆ H ₅ CH ₂	56	188—198/9	1,5110	1,0567	95,68	96,33	10,16	10,50	3,71	4,14
C ₆ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	52,3	191—204/3	1,5085	1,0501	108,3	107,2	9,38	9,03	3,3	3,66
C ₆ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	50,1	204—211/3	1,5053	1,0410	112,7	111,8	9,4	8,97	3,28	3,53

2-Диэтиламиноэтиловые эфиры замещенных γ -хлоркродилуксусных кислот. В 0,25 л круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,05 моля хлорангидрида замещенной γ -хлоркродилуксусной кислоты в 30 мл абсолютного бензола. Колбу помещают в охлажда-

дающую смесь (лед—соль) и по каплям прибавляют 0,055 моля 2-диэтиламиноэтанола-1 в 20 мл абсолютного бензола, после чего смесь нагревают на водяной бане в течение 6—7 часов. По окончании реакции смесь охлаждают и приливают 50 мл воды, затем небольшими порциями, при непрерывном взбалтывании, прибавляют 5 г карбоната натрия. Отделяют бензольный слой, а водный два раза экстрагируют 25 мл бензола. Соединенные бензольные экстракты высушивают над безводным сернистым натрием. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Полученные аминоэфиры—слегка желтоватые маслообразные жидкости, растворимые в органических растворителях, не растворимые в воде.

Константы и данные элементарных анализов полученных эфиров приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

1. Замещенные γ -хлоркродилуксусные кислоты, взаимодействуя с хлористым тиоилом в среде абсолютного бензола, образуют соответствующие хлорангидриды с выходами 52—88,5% от теории.

2. Хлорангидриды замещенных γ -хлоркродилуксусных кислот с 2-диэтиламиноэтанолом образуют соответствующие аминоэфиры с выходами 50—81% от теории.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 24 IX 1962

Մ. Յ. Դանդան, Մ. Գ. Զախնյան և Ս. Վ. Առաքելյան

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ 2-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հայտնի է, որ որոշ կարրոնաթթուների, մասնավորապես երկտեղակալված քաղախաթթուների ամինաէսթերները ցուցաբերում են բարձր սպազմոլիտիկ և խոլինոլիտիկ ակտիվություն և ունեն լալն կիրառություն բժշկական պրակտիկայում:

Սակայն այդ կարգի միացությունների շարքում հայտնի չեն ալկալիսինները, որոնք սլարոնակեին օլեֆինալին ռադիկալ կրկնակի կապի մոտ հալոգենի ատոմի առկայությամբ:

Այդ տեսակետից մենք նպատակահարմար համարեցինք α -տեղակալված γ -քլորկրոտիլքաղախաթթուների քլորանհիդրիդների և դիէթիլամինաէթանոլի փոխազդեցությամբ (քաղաթձակ բնագոյի միջավայրում) սինթեզել և քննութագրել մի քանի ամինաէսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

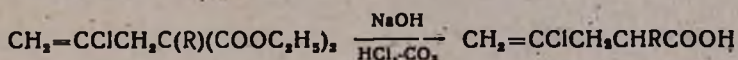
1. *S. Dupre, J. Levy, B. Tchoubar*, C. r. Soc. Biol. **140**, 474 (1946) [C. A. **41**, 2163 (1947)]; *R. Moffet, C. Hart, Nelly*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1854 (1947); J. Org. Chem. **15**, 354 (1950); *J. Levy, P. Raizman, B. Tchoubar*, C. r. Soc. Biol. **142**, 56 (1948) [C. A. **42**, 8332 c (1948)].
2. *Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян*, ЖОХ **17**, 5, 975 (1947); *Г. Т. Татевосян, А. Г. Вартанян*, ДАН АрмССР **4**, 97 (1946); *М. Г. Залинян, М. Т. Дангян* Научные труды ЕГУ **50**, 9 (1957); *М. Т. Дангян, М. Г. Залинян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 273 (1959).

Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян и Э. Г. Калтахчян

Окисление алкоксиметил-β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты

В предыдущих сообщениях нами описан метод синтеза α-алкил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактонов окислением замещенных β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты и уксусного ангидрида [1, 2].

Для изучения влияния алкоксиметильных групп на реакцию окисления замещенных β-хлораллилуксусных кислот нами синтезированы и охарактеризованы некоторые α-алкоксиметил-β-хлораллилуксусные кислоты гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров α-алкоксиметил-β-хлораллилмалоновых кислот; при этом установлено, что декарбоксилирование следует проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении выход побочного продукта — метилен-β-хлораллилуксусной кислоты увеличивается отщеплением соответствующего спирта [3]:



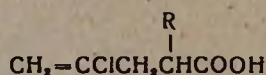
β-Хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования, так как обратный порядок алкилирования приводит к образованию побочных продуктов. Выходы продуктов реакции составляют 40—45% от теории. Полученные α-алкоксиметил-β-хлораллилуксусные кислоты подвергаются окислению перекисью водорода в среде уксусной кислоты; окисление протекает по схеме, описанной ранее [1]. При этом установлено, что находящиеся в α-положении алкоксиметильные радикалы уменьшают выход образующихся лактонов.

Экспериментальная часть

В трехгорлую круглодонную колбу помещались 21,6 г (0,54 моля) едкого натра в 40 мл воды и 0,18 моля диэтилового эфира алкоксиметил-β-хлораллилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4—5 часов. После окончания реакции добавлялась вода в количестве, достаточном для растворения образовавшейся соли. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром для удаления неомыленного продукта; после этого водный слой подкислялся 25%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившийся маслянистый слой отделялся от водного, водный слой трижды экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоеди-

нялись к основному слою и высушивались над обезвоженным серно-кислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался в колбе Клайзена под уменьшенным давлением и перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ Cl в %	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	43,4	126—130/3	1,4647	1,4669	46,29	46,69	18,58	18,46
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$	45,2	136—138/3	1,4610	1,1074	51,18	51,28	17,51	17,23
изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	39,9	140—141/5	1,4640	1,1127	51,22	51,28	17,13	17,23
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	40,5	143—146/3	1,4662	1,0930	55,52	55,92	15,90	16,10

α -Алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны. В трехгорлую 250 мл колбу с механической мешалкой, обратным воздушным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, помещались α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусная кислота, 28%-ная перекись водорода и уксусная кислота. Реакционная смесь нагревалась 20 часов при 50—55°. Затем под уменьшенным давлением отгонялись уксусная кислота и вода, после чего в вакууме отделялось полученное вещество. α -Алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны хорошо растворимы в органических растворителях, не растворимы в воде. Условия опытов и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 2.

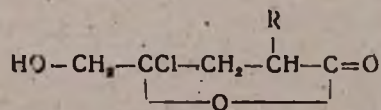
В ы в о д ы

1. Гидролизом и декарбоксилированием алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот получены α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусные кислоты.

2. Выходы замещенных хлораллилуксусных кислот зависят от порядка введения заместителей. При этом доказано, что 2-хлораллильный остаток нужно вводить при алкилировании в первой стадии.

3. Окислением α -алкоксиметил- β -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты получены новые α -алкоксиметил- γ -хлор- δ -окси- γ -валеролактоны с выходами 35—46% от теории.

Таблица 2



R	Количество исходных веществ			Т. реакции в °C	Продолжитель- ность реакции в часах	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		А н а л и з в %					
	кислота в 2	уксусная кислота в мл	28% пе- рекс водорода							найдено	вычислено	C		H		Cl	
												найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
C ₂ H ₅ OCH ₂	10,0	30	7,5	55—60	20	44,3	150—155/4	1,4640	1,2144	47,34	46,64	46,65	46,04	6,12	6,23	17,25	17,20
C ₃ H ₇ OCH ₂	8,46	30	7,5	50—55	20	44,0	155—160/3	1,4630	1,1788	51,80	51,28	48,80	48,52	6,30	6,74	15,73	15,96
н-С ₃ H ₇ OCH ₂	10,0	35	7,5	50—55	20	35	150—155/35	1,4600	1,4778	51,57	51,28	48,41	48,52	6,41	6,74	15,81	15,95
C ₄ H ₉ OCH ₂	9	35	7	55—60	20	45	162—163/7	1,4680	1,1637	56,46	55,90	—	—	—	—	15,00	15,06

Է. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Թ. Դանգյան և Է. Գ. Կալտախյան

ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-Բ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼ-ՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տեղակալված Բ-քլորալլիլքացախաթթուների օքսիդացման ռեակցիայի վրա ալկոքսիմեթիլ խմբերի ազդեցությունն ուսումնասիրելու նպատակով, մենք սինթեզել և բնութագրել ենք մի քանի α -ալկոքսիմեթիլ-Բ-քլորալլիլ-քացախաթթուներ, համապատասխան α -ալկոքսիմեթիլ-Բ-քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերները ենթարկելով հիմնային հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման, ընդորոշում դեկարբոքսիլումը կատարել ենք ցածր ճնշման տակ, քանի որ հակառակ դեպքում մեծանում է կողմնակի նյութի մեթիլեն-Բ-քլորալլիլ-քացախաթթվի ելքը:

Ստացված α -ալկոքսիմեթիլ-Բ-քլորալլիլքացախաթթուները քացախաթթվի միջավալում ենթարկելով օքսիդացման ջրածնի դեքսիդով ստացվել են մի քանի α -ալկոքսիմեթիլ-Գ-քլոր-ձ-օքսի-Գ-վալերոլակտոնների 35—46% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Թ. Դանգյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, *Изв. АН АрмССР, ХН* 14, 147 (1961).
2. Մ. Թ. Դանգյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, *Изв. АН АрмССР, ХН* 15, 147 (1962).
3. Մ. Թ. Դանգյան, Գ. Մ. Շաхназарян, Գ. Մ. Маркарян, *Изв. АН АрмССР, ХН* 14, 491 (1961).

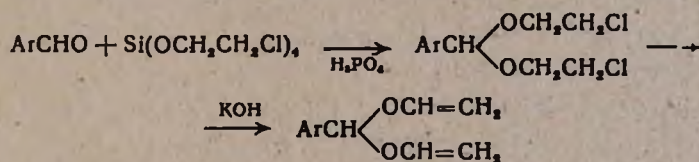
С. Г. Мацюян и Л. М. Акопян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XX. Синтез и изучение циклической полимеризации дивинилацеталей *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов, α -нафтойного альдегида и дивинилкетала бензофенона

В предыдущих сообщениях был описан новый способ получения разнообразных поливинилацеталей непосредственно из мономеров путем циклической полимеризации алифатических, ароматических и гетероциклических дивинилацеталей [1—3]. Нами ведется систематическое исследование влияния химического строения мономеров на способность к циклической полимеризации и на свойства получаемых полимеров.

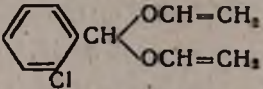
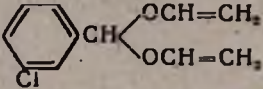
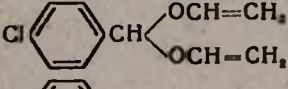
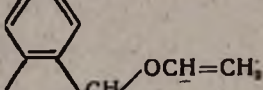
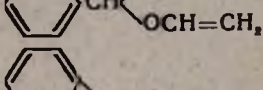
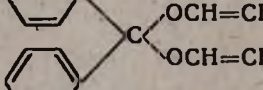
В продолжение этих исследований в настоящей работе мы задались целью синтезировать и изучить циклическую полимеризацию некоторых ароматических дивинилацеталей: дивинил-*о*-, *м*- и *п*-хлорбензала, дивинил- α -нафталя и дивинилкетала бензофенона. Синтез указанных мономеров осуществляли по ранее описанной методике [3] — дегидрохлорированием соответствующих β, β' -дихлордиэтилацеталей (и кетала). Последние в свою очередь были получены взаимодействием *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов, α -нафтойного альдегида и бензофенона со смесью тетра- β -хлорэтоксисилана и этиленхлоргидрина в присутствии фосфорной кислоты. Процесс дегидрохлорирования проводили при нагревании в вакууме при помощи гранулированного едкого кали:



Изучение полимеризации полученных мономеров проводили в блоке при нагревании (80—150°C) в присутствии радикальных инициаторов — перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). Продукты полимеризации очищали двукратным растворением в бензоле и осаждением последовательно в петролейном эфире и метиловом спирте. Все полученные полимеры представляют собой порошкообразные вещества, хорошо растворимые в бензоле, хлороформе, диоксане, но не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах. В таблице 1 приведены условия и результаты опытов по полимеризации синтезированных мономеров, а также температуры размягчения и величины молекулярных весов полученных полимеров.

Таблица 1

Полимеризация полученных мономеров

Мономер	Концентрация инициатора, %		Т. полимеризации в °С	Продолжит. полимеризации в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С	Молекулярный вес полимера
	ПБ	ДАК					
	—	2	80	40	34,13	100	17300
	2	—	80	40	19,70		
	2	—	130	40	21,88		
	—	2	80	40	33,25	100	10500
	2	—	80	40	17,60		
	2	—	130	45	22,02		
	—	2	80	40	36,04	95	13000
	2	—	80	40	17,83		
	2	—	130	40	21,28		
	—	—	130	40	10,06	115	23500
	—	3	105	4	11,17		
	2	—	105	16	16,70		
	—	—	150	50	12,81	105	—
	—	3	80	40	7,36		
	3	—	80	25	5,12		
	—	—	130	30	6,50		
	—	3	80	25	5,12		
	3	—	130	30	6,50		

Как видно из таблицы 1, глубина полимеризации мономерных дивинилацеталей в присутствии ДАК значительно выше, чем в присутствии ПБ, как это наблюдалось нами и раньше [2, 3]. Дивинилацеталь *n*-хлорбензальдегида способен полимеризоваться также термически в отсутствие инициатора; при этом выход полимера при 130° за 40 часов составляет лишь 10%.

Из таблицы 1 видно также, что многоядерные ароматические дивинилацетали—дивинил- α -нафтаь и дивинилкеталь бензофенона по сравнению с одноядерными хлорзамещенными дивинилацеталами имеют заниженную глубину полимеризации. Это объясняется, по-видимому, наличием в мономере двух больших по объему бензольных колец, стерически затрудняющих процесс циклической полимеризации; причем два неконденсированных бензольных ядра создают более значительное пространственное затруднение, чем нафтильный остаток.

С целью выяснения влияния атома хлора в ароматическом ядре дивинилбензалей на способность к циклической полимеризации проведена серия опытов в строго одинаковых условиях зависимости степени превращения хлорзамещенных дивинилбензалей от продолжительности реакции (табл. 2). В этой же таблице для сравнения даны результаты

Таблица 2

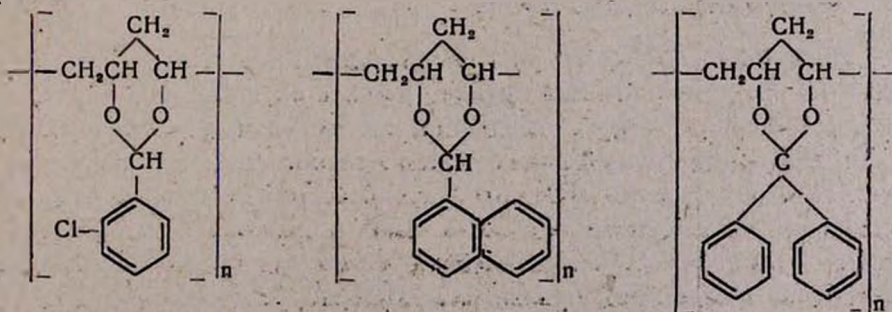
Полимеризация дивинилбензола и хлорзамещенных дивинилбензолов в присутствии 2 мол. % ДАК при 80°

Мономер	Выход полимера в %					
	1 час	4 часа	8 часов	16 часов	26 часов	40 часов
дивинилбензол	26,22	40,66	41,05	42,30	42,65	—
дивинил- <i>о</i> -хлорбензол	12,55	25,37	27,75	28,36	28,81	34,13
дивинил- <i>м</i> -хлорбензол	12,20	23,42	24,43	26,47	27,35	33,25
дивинил- <i>п</i> -хлорбензол	15,63	26,35	28,08	32,45	33,15	36,04

полимеризации дивинилбензола в присутствии 2 мол. % ДАК при 80°, описанной ранее [3]. Как видно из таблицы 2, введение атома хлора в бензольное кольцо дивинилбензола, независимо от его положения в ядре, значительно снижает выход полимера. По скорости полимеризации три изомерных дивинилхлорбензола мало отличаются между собой, однако *п*-изомер все же имеет чуть повышенную скорость реакции.

Величина молекулярных весов полученных полимеров (табл. 1) колеблется в пределах 10500 и 23500; наибольшего значения достигает молекулярный вес поливинил α -нафталя, очевидно вследствие медленной скорости обрыва цепи. Температуры размягчения этих полимеров сравнительно невелики (около 100—110°) и практически не зависят от природы альдегидных остатков для изученных нами мономеров. В ИК спектрах очищенных образцов полимеров заметного количества остаточной ненасыщенности не обнаруживается. При нагревании синтезированных полимеров, например полидивинил-*п*-хлорбензола и полидивинил- α -нафталя, с водно-спиртовым раствором солянокислого гидроксилamina, как и следовало ожидать, образуется поливиниловый спирт.

Таким образом, все приведенные данные указывают, что радикальная полимеризация изученных мономеров, аналогично другим дивинилацеталам [1—3], протекает по циклическому механизму и, следовательно, полученные три изомерные полидивинилхлорбензола, полидивинил- α -нафталя и полидивинилкеталь бензофенона имеют следующее строение:



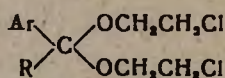
Экспериментальная часть

м-Хлорбензальдегид получали по прописи [4]. *о*-Хлорбензальдегид и *п*-хлорбензальдегид синтезировали с выходами 35 и 40% по реакции Соммле [5] из *о*-хлорбензилхлорида и *п*-хлорбензилхлорида соответственно. Последние получали хлорметилированием хлорбензола с последующим разделением изомеров многократным вымораживанием [6]. α -Нафтойный альдегид [7] также получали по реакции Соммле из α -хлорметилнафталина [8].

*Получение β, β' -дихлордиэтилацеталей *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов, α -нафтойного альдегида и β, β' -дихлордиэтилкеталей бензофенона.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0,2 моля соответствующего альдегида или бензофенона, 79,2 г (0,2 моля) тетра- β -хлорэтоксисилана, 32,2 г (0,4 моля) безводного этиленхлоргидрина и 0,5 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при 100—110° в течение 20—25 часов. Продукт реакции обрабатывали 30%-ным раствором едкого натра, экстрагировали эфиром, сушили хлористым кальцием и после удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Физико-химические константы, выходы и результаты анализов полученных соединений приведены в таблице 3.

Таблица 3



Ar	R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Содержание Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
<i>о</i> -ClC ₆ H ₄ *	H	85,2	133—134/2	1,5320	1,3066	67,28	67,28	37,40	37,53
<i>м</i> -ClC ₆ H ₄	H	93,2	143—144/2	1,5285	1,2997	67,27	67,28	37,36	37,53
<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	H	86,1	131—132/2	1,5305	1,3040	67,26	67,28	37,72	37,53
α -C ₁₀ H ₇	H	87,7	175—176/1	1,5793	1,2484	79,70	77,76	24,13	23,72
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	19,5	159—160/1	—	—	—	—	21,64	21,82

т. пл. 51—52*

* Перекристаллизован из гептана.

Дивинил-о-хлорбензаль. В трехгорлый медный реактор (емкость 100—150 мл), снабженный медной мешалкой, капельной воронкой и насадкой Вюрца, которая соединена с прямым холодильником, поместили 23,6 г гранулированного едкого кали. Реактор нагревали на металлической бане до 200—210°, после чего при энергичном перемешивании по каплям в течение 3 часов прибавили 30 г β, β' -дихлордиэтил-*о*-хлорбензала таким образом, чтобы при остаточном давлении 25—35 мм в парах поддерживалась температура в интервале 80—140°.

Отогнавшиеся продукты экстрагировали эфиром, высушили сульфатом магния и перегнали в вакууме. Получено 10,1 г (выход 45,3%) дивинил-*о*-хлорбензоля с т. кип. 119—121° при 12 мм, n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,1348. MR_D найдено 57,13, вычислено 56,62.

Найдено %: Cl 16,83; 17,13

$C_{11}H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,84.

Дивинил-*м*-хлорбензаль. Опыт проводили аналогично синтезу дивинил-*о*-хлорбензоля. Из 30 г β,β' -дихлордиэтил-*м*-хлорбензоля получено 9,7 г (выход 43,5%) дивинил-*м*-хлорбензоля с т. кип. 118—120° при 12 мм, n_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 1,1336. MR_D найдено 57,08, вычислено 56,62.

Найдено %: Cl 17,21; 17,02

$C_{11}H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,84.

Дивинил-*п*-хлорбензаль получен как описано выше. К 27,2 г едкого кали при 200—210° и остаточном давлении 25—35 мм в течение 3,5 часов прибавили 34 г β,β' -дихлордиэтил-*п*-хлорбензоля. Получено 11,1 г (выход 44,8%) дивинил-*п*-хлорбензоля с т. кип. 120—122° при 12 мм, n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,1325. MR_D найдено 57,22, вычислено 56,62.

Найдено %: Cl 16,55; 16,94

$C_{11}H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,84.

Дивинилкеталь бензофенона. Опыт проведен аналогично синтезу хлорзамещенных дивинилбензолей. К 90 г едкого кали при 220—240° в течение 2,5 часов добавили 30 г расплавленного β,β' -дихлордиэтилкетала бензофенона таким образом, чтобы при остаточном давлении 18—30 мм в парах поддерживалась температура, равная 80—110°. Получено 6,6 г (выход 28,3%) дивинилкетала бензофенона с т. кип. 113—115° при 2 мм, n_D^{20} 1,5630; d_4^{20} 1,0861. MR_D найдено 75,43, вычислено 75,86.

Найдено %: C 80,86; 80,87; H 6,63; 6,59

$C_{17}H_{15}O_2$. Вычислено %: C 80,92; H 6,39.

Дивинил- α -нафтаь. Дегидрохлорирование проводили как описано выше, в медном реакторе. Смесь 20 г β,β' -дихлордиэтил- α -нафталя и 32 г порошкообразного едкого кали нагревали при 190—220° таким образом, чтобы при остаточном давлении 7 мм в парах поддерживалась температура 120—140°. Получено 3,7 г (выход 24,5%) дивинил- α -нафталя с т. кип. 117—118° при 1,5 мм, n_D^{20} 1,5885; d_4^{20} 1,0832. MR_D найдено 70,35, вычислено 67,09.

Найдено %: C 80,05; 79,73; H 6,26; 6,36

$C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 79,61; H 6,23.

Полимеризацию полученных мономеров проводили, как описано раньше [3]. По окончании полимеризации проводили осаждение поли-

мера петролевым эфиром. Полученный полимер очищали повторным осаждением из бензольных растворов в метиловом спирте.

Молекулярный вес полимеров определяли эбулиоскопическим методом в растворе бензола, а температуру размягчения—в запаянном капилляре.

Условия полимеризации и данные о свойствах полученных полимеров приведены в таблицах 1 и 2.

Гидролиз полидивинил-п-хлорбензола. К раствору 0,8 г полимера в 28 мл диоксана добавляли раствор 0,5 г солянокислого гидросиламина в 1 мл воды. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов. Выпавший продукт растворяли в воде и вновь осаждали в ацетоне. Получено 0,15 г (выход 90%) поливинилового спирта в виде светло-желтоватого порошка, легко растворимого в воде. Полученный поливиниловый спирт при ацетилировании уксусным ангидридом превращается в поливинилацетат: Аналогичный гидролиз полидивинил-α-нафталя также приводит к образованию поливинилового спирта (выход 93%).

В ы в о д ы

1. Синтезированы и охарактеризованы дивинил-о-, м- и п-хлорбензола, дивинил-α-нафталя и дивинилкеталь бензофенона.

2. Изучена способность этих мономеров к циклической полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила.

3. Показано, что введение атома хлора в бензольное кольцо дивинилбензола независимо от его положения в ядре замедляет процесс радикальной полимеризации.

4. Найдено, что дивинил-α-нафталя и дивинилкеталь бензофенона по сравнению с одноядерными ароматическими дивинилацетатами имеют пониженную глубину полимеризации.

5. Изучены свойства полученных полимеров и показано, что радикальная полимеризация указанных мономеров, аналогично полимеризации ранее описанных ароматических дивинилацетатей, протекает по циклическому механизму с образованием ацетальных производных поливинилового спирта.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VII 1962

Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Մ. Հակոբյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XX: Գիվինիլացետալների, α -, β -, γ -քլորբենզալդեհիդների, α -նաֆթալինալդեհի և բենզոֆենոնի գիվինիլկետալի սինթեզը ու ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումների մեջ մենք նկարագրել ենք զանազան պոլիվինիլացետալների ստացման նոր եղանակ՝ ուղղակի մոնոմերներից ալիֆատիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ գիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերացմամբ:

Մեր կողմից սխառեմատիկ ուսումնասիրվում են գիվինիլացետալների ալդեհիդալին մնացորդի բնույթի ազդեցությունը ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակության և ստացվող պոլիմերների հատկության վրա:

Ներկա հաղորդումը վերաբերում է արոմատիկ շարքի մի քանի գիվինիլացետալների՝ գիվինիլ- α -քլորբենզալի, գիվինիլ- β -քլորբենզալի, գիվինիլ- γ -քլորբենզալի, գիվինիլ- α -նաֆթալի և բենզոֆենոնի գիվինիլկետալի սինթեզին և ցիկլիկ պոլիմերացմանը:

Նշված մոնոմերները սինթեզել ենք համապատասխան β , β' -դիքլորդի-էթիլացետալների գիհիդրոքլորամբ:

Ուսումնասիրել ենք ստացված մոնոմերների պոլիմերացումը բոլորովին բենզոլի պերօքսիդի և ազոբիզոլարազաթթվի դինիտրիլի ներկալությամբ, 80—150 ջերմաստիճաններում:

Ստացված բոլոր պոլիմերները փոշենման հալվող նյութեր են, որոնք լուծվում են բենզոլի, քլորոֆորմի, դիօքսանի մեջ, չեն լուծվում նավթալին հթերում, սպիրտներում: Սինթեզված պոլիմերների մաքրված նմուշները գործնականորեն չեն պարունակում մնացորդալին չհազեցվածություն:

Այսպիսով ցույց է տրված, որ հետադուրս պոլիմերացում ընթանում է միջմոլեկուլային-ներմոլեկուլային մեխանիզմով, պոլիմերի գլխավոր շղթայում գոյացնելով ցիկլեր՝ 1, 3-դիօքսանալին օղակներ: Գտնված է, որ բազմակորիզ արոմատիկ գիվինիլացետալները միակորիզ գիվինիլացետալների նկատմամբ տարածական դժվարության պատճառով ցիկլիկ պոլիմերացման նվազ ընդունակություն ունեն:

Այդ պոլիմերների կառուցվածքն ապացուցված է հիդրոլիզի ռեակցիայով, որը քանակական ելքով բերում է պոլիվինիլալին սպիրտի գոյացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюан, М. Г. Аветян, Авт. свид. СССР, 126264 (1959); С. Г. Мацюан, М. Г. Аветян, ЖОХ 30, 697 (1960); С. Г. Мацюан, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, 1960, секция 1, 101.
2. С. Г. Мацюан, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед. 3, 562 (1961); С. Г. Мацюан, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морьян, М. А. Элизян, Высокомол. соед. 3, 1010 (1961).

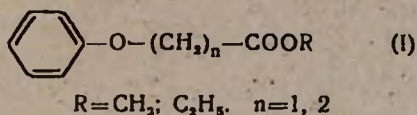
3. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, Высокомол. соед. 3, 1311 (1961); С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомол. соед. 3, 1317 (1961).
4. Синтезы орг. препаратов 2. ИЛ, Москва, 1949, 551.
5. Органические реакции 8. ИЛ, Москва, 1956, 263.
6. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 100.
7. Синтезы орг. препаратов 4. ИЛ, Москва, 1953, 346.
8. Синтезы орг. препаратов 3. ИЛ, Москва, 1953, 481.

А. А. Ароян и В. В. Дарбинян

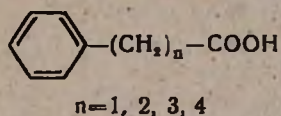
Хлорметилирование эфиров феноксиуксусной и β-(фенокси)-пропионовой кислот

Ранее были сообщены результаты, полученные при хлорметилировании фениловых эфиров и их производных, содержащих различные радикалы как в алифатической, так и в ароматической части молекулы [1—3].

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные при хлорметилировании соединений с общей формулой (I):



Известно, что карбоксильная группа и некоторые другие электроотрицательные радикалы: галогены, нитрогруппа и др.—значительно затрудняют проведение реакции хлорметилирования. Так, при хлорметилировании бензойной кислоты удовлетворительные результаты получаются только при проведении реакции с дихлорметилowym эфиром в смеси серной кислоты и 24%-ного олеума [4]. Богданов [5] хлорметилировал ряд производных бензола с общей формулой:

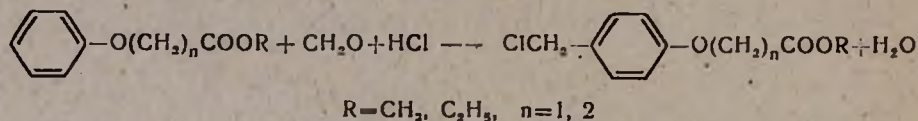


Несмотря на то, что при этом он не соблюдал постоянных условий реакции, тем не менее, исходя из его данных, можно предполагать, что эти кислоты хлорметилируются легче, чем бензойная кислота, причем увеличение количества метиленовых групп между карбоксильной и фенольной группами заметным образом облегчает введение хлорметильной группы.

Исследование реакции хлорметилирования соединений (I) позволило бы дополнить данные, полученные нами при хлорметилировании эфиров 4-алкоксибензойных кислот [6] и эфиров фенола, содержащих различные радикалы. Согласно этим данным, первые из них хлорметилируются легче, чем бензойная кислота, а введение алкоксильного радикала в алифатическую цепь фениловых эфиров в некоторой степени облегчает реакцию, тогда как введение галогена (Cl, Br) значительно затрудняет ее [7, 8].

Первоначальные опыты по хлорметилированию соединений (I) мы проводили в условиях, описанных для эфиров 4-алкоксибензойных кислот—действием параформальдегида и хлористого водорода в среде хлороформа с применением в качестве катализатора безводного хлористого цинка [6]. Однако наши опыты, проведенные с этиловым эфиром феноксиуксусной кислоты, показали, что в указанных условиях реакционная смесь окрашивается в розоватый цвет, а при перегонке продукт реакции осмояется с выделением хлористого водорода.

Поэтому в дальнейшем хлорметилирование нами проведено при более мягких условиях, без применения катализатора, действием хлористого водорода и формалина в среде бензола:

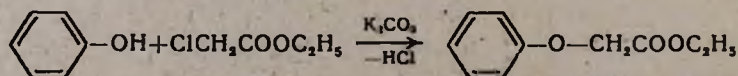


Выяснилось, что, если хлорметилирование этилового эфира феноксиуксусной кислоты проводить в условиях, описанных для анизола, выход хлорметилпроизводного составляет 42,7%, а в условиях, описанных для фенотола, выход увеличивается до 55,7%. Это на 28% и 20% ниже, чем выход соответствующего алкоксибензилхлорида в тех же условиях [1]. Метилвый эфир β-феноксипропионовой кислоты при этом хлорметилируется с выходами 59,2 и 70% соответственно. Примерно с таким же выходом хлорметилируется и этиловый эфир β-феноксипропионовой кислоты. Эти данные показывают, что, несмотря на наличие карбалкокисильной группы, соединения (I) хлорметилируются значительно легче, чем эфиры 4-алкоксибензойной кислоты и аралкилкарбоновые кислоты. Это несомненно является результатом наличия эфирного кислорода между карбоксильной и фенильной группами.

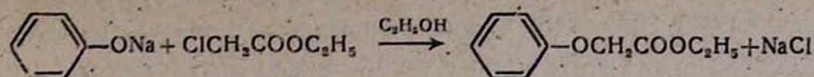
Эти результаты показывают также, что введение карбалкокисильной группы в алифатическую часть фениловых эфиров в некоторой степени затрудняет введение хлорметильной группы, но такое действие снижается с удалением карбалкокисильной группы от ароматического ядра.

Некоторые изменения в условиях проведения реакции, указанные в экспериментальной части, позволили увеличить выход этилового эфира 4-хлорметилфеноксиуксусной кислоты до 70–72%.

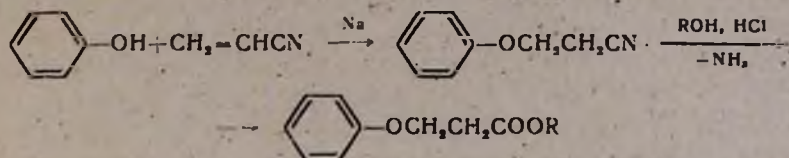
Этиловый эфир феноксиуксусной кислоты синтезирован взаимодействием фенола с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в среде абсолютного ацетона в присутствии сухого поташа:



а также взаимодействием фенолята натрия с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в среде абсолютного этанола:



Эфиры β -феноксипропионовой кислоты синтезированы по следующей схеме:

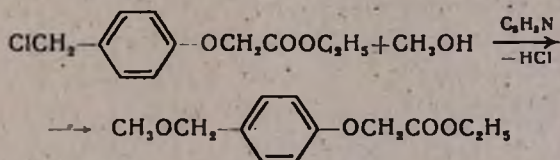


Для установления положения хлорметильной группы этиловый эфир хлорметилфеноксиуксусной кислоты подвергали окислению перманганатом калия в щелочной среде.

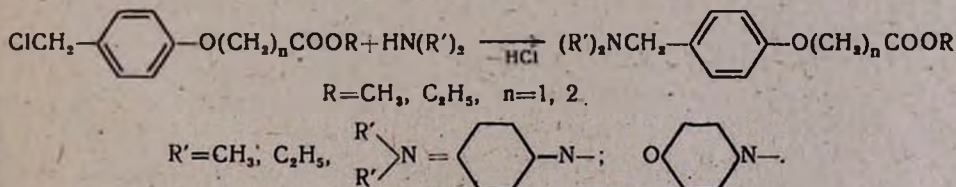
Основным продуктом реакции при этом оказалась 4-карбоксифеноксиуксусная кислота с т. пл. $284-285^\circ$ (70,4%).

Из реакционной среды удалось выделить также некоторое количество 2-карбоксифеноксиуксусной кислоты (т. пл. $188-189^\circ$, выход 5,3%). Эти данные позволяют заключить, что продукт реакции хлорметилирования этилового эфира феноксиуксусной кислоты представляет собой смесь этиловых эфиров: около 93% 4- и 7% 2-хлорметилфеноксиуксусных кислот.

20-часовым нагреванием этилового эфира 4-хлорметилфеноксиуксусной кислоты в среде абсолютного метанола в присутствии небольших количеств пиридина получается этиловый эфир 4-метоксиметилфеноксиуксусной кислоты:



Взаимодействием полученных хлорметилпроизводных с вторичными аминами синтезированы алкиловые эфиры замещенных 4-аминометилфеноксиалкановых кислот:



Для испытания гипотензивных свойств получены хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты этих соединений.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир феноксиуксусной кислоты. А. Смесь 94 г (1 моль) фенола, 122,5 г (1 моль) этилового эфира монохлоруксусной

кислоты, 276,4 г (2 моля) сухого, хорошо измельченного поташа и 300 мл абсолютного ацетона кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 20 часов. По охлаждении добавляют воду до растворения осадка, отделяют выделившийся маслянистый слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают 10%-ным раствором едкого натра, затем водой, сушат над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выход этилового эфира феноксиуксусной кислоты с т. кип. 100—103°/3 мм составляет 87,3 г (48,3% теоретического количества), d_4^{20} 1,1029; n_D^{20} 1,5048.

Б. Из фенолята натрия и этилового эфира хлоруксусной кислоты аналогично методу Фуско и Мазуци [16] с небольшими изменениями в деталях.

К раствору фенолята натрия, полученному из 47 г (0,5 моля) фенола и 11,5 г (0,5 г-ат.) металлического натрия в среде 180 мл абсолютного этанола, приливают 73,5 г (0,6 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты и смесь кипятят с обратным холодильником при перемешивании в течение 10—12 часов. Затем отгоняют растворитель, приливают 100—120 мл воды и экстрагируют маслянистый слой эфиром. Эфирный экстракт промывают 10%-ным раствором едкого натра, затем водой, сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 118—120°/6 мм. Выход 68,8 г, или 76,4% теоретического количества, d_4^{20} 1,1027; n_D^{20} 1,5044. M_{R_D} найдено 48,66, вычислено 48,07.

По литературным данным [9], т. кип. 145—150°/30 мм, $d^{17,5}$ 1,104.

β-Феноксипропионитрил получен в основном согласно прописи Колонжа и Гуйо [10] с небольшими изменениями в деталях.

К 94 г (1 моль) расплавленного фенола маленькими кусками вносят 1,15 г (0,05 г-ат.) металлического натрия и нагревают до растворения. Затем приливают 69 г (1,2 моля) свежеперегнанного акрилонитрила и кипятят на колбонагревателе в течение 14—15 часов.

По охлаждении добавляют 20 мл уксусной кислоты, отгоняют избыток акрилонитрила, приливают 80—100 мл воды и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт промывают водой, сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. *β-Феноксипропионитрил* перегоняется при 135—137°/3 мм. Выход 93,5 г, или 63,6% теоретического количества. Т. пл. 59° (из эфира). По литературным данным, т. пл. 59° [10].

Метиловый эфир β-феноксипропионовой кислоты. Смесь 73,5 г (0,5 моля) *β-феноксипропионитрила* и 200 мл абсолютного метанола при охлаждении водой насыщают сухим хлористым водородом и кипятят на водяной бане в течение 5—6 часов. Фильтруют образовавшийся осадок хлористого аммония, из фильтрата отгоняют метанол до половины первоначального объема и добавляют 100 мл воды. Отде-

ляют маслянистый слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат над прокаленным сернистым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт перегоняется при $109-112^{\circ}/3$ мм. Выход 68,9 г (76,5%), d_4^{20} 1,1082; n_D^{20} 1,5080. MR_D найдено 48,42; вычислено 48,07. По литературным данным [11], т. кип. $85^{\circ}/0,4$ мм, d_4^{20} 1,1076; n_D^{20} 1,5071.

Этиловый эфир β -феноксипропионовой кислоты получен аналогичным образом из β -феноксипропионитрила и абсолютного этанола. Выход 76,8%. Т. кип. $120-122^{\circ}/3$ мм, d_4^{20} 1,0762; n_D^{20} 1,5020. MR_D найдено 53,41, вычислено 52, 69. По литературным данным, т. кип. $92^{\circ}/0,7$ мм, d_4^{20} 1,0745; n_D^{20} 1,5002 [11]; n_D^{18} 1,5007 [12].

Этиловый эфир 4-хлорметилфеноксиуксусной кислоты. Смесь 36,0 г (0,2 моля) этилового эфира феноксиуксусной кислоты, 30 г (0,4 моля) 40%-ного формалина, 50 мл соляной кислоты и 50 мл бензола охлаждают до $0-2^{\circ}$ и, поддерживая эту температуру, при энергичном перемешивании пропускают быстрый ток хлористого водорода до насыщения (около 1—1,5 часа). Затем удаляют охлаждающую смесь и содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5 часов. Отделяют бензольный слой, 2—3 раза промывают ледяной водой, сушат прокаленным сернистым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Этиловый эфир 4-хлорметилфеноксиуксусной кислоты перегоняется при $164-166^{\circ}/5$ мм. Выход 31,5—33,0 г, или 68,9—72,2% теоретического количества, d_4^{20} 1,2122; n_D^{20} 1,5300. MR_D найдено 58,27, вычислено 57,56.

Найдено %: Cl 15,38

$C_{11}H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 15,50.

Окисление этилового эфира хлорметилфеноксиуксусной кислоты. Смесь 11,4 г (0,05 моля) этилового эфира хлорметилфеноксиуксусной кислоты, 8,4 г (0,15 моля) едкого кали и 150 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане 20—30 минут, затем в течение 2 часов маленькими порциями вносят 21 г тонкоизмельченного перманганата калия. Нагревание на водяной бане и перемешивание реакционной смеси продолжают еще 4 часа, затем фильтруют и приливают 20%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Еще горячую смесь фильтруют и полученные кристаллы перекристаллизовывают из 50%-ной уксусной кислоты. Выход 6,9 г (70,4%), т. пл. $284-285^{\circ}$ (с разложением). По литературным данным [13], 4-карбокси-феноксиуксусная кислота плавится при 278° (из воды).

Найдено %: C 55,10; H 4,29

$C_8H_6O_5$. Вычислено %: C 55,11; H 4,11.

Из фильтрата по охлаждению выпадает белое кристаллическое вещество, которое фильтруют и перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Выход 0,52 г (5,3%), т. пл. $188-189^{\circ}$. По ли-

тературным данным, 2-карбоксифеноксисукусная кислота плавится при 186—187° [14], 191—192° [15].

Найдено %: С 54,96; Н 3,95
 $C_9H_8O_5$. Вычислено %: С 55,11; Н 4,11.

Этиловый эфир 4-метоксиметилфеноксисукусной кислоты. Смесь 11,4 г (0,05 моля) свежеперегнанного этилового эфира 4-хлорметилфеноксисукусной кислоты, 1 мл пиридина и 40 мл абсолютного метанола при перемешивании кипятят на водяной бане в течение 20 часов. Затем отгоняют растворитель, охлаждают льдом и приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Полученное маслообразное вещество экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 135—138°/2 мм. Выход 7,3 г (65,2% теоретического количества), d_4^{20} 1,1444; n_D^{20} 1,5121. MR_D найдено 58,81, вычислено 58,95.

Найдено %: С 64,00; Н 6,93
 $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 64,27; Н 7,19.

Метиловый эфир β-(4-хлорметилфенокси)-пропионовой кислоты. Смесь 36,0 г (0,2 моля) метилового эфира β-феноксипропионовой кислоты, 60 мл соляной кислоты и 60 мл бензола при энергичном перемешивании и охлаждении при 0—1° насыщают хлористым водородом. Затем к ней прибавляют 30 г (0,4 моля) 40%-ного формалина, 90 мл концентрированной соляной кислоты, пропускают ток хлористого водорода еще 5—10 минут и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 2 часов. Дальнейшую обработку проводят так, как описано при хлорметилировании этилового эфира феноксисукусной кислоты.

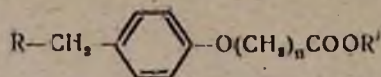
Метиловый эфир β-(4-хлорметилфенокси)-пропионовой кислоты перегоняется при 160—163°/5 мм. Выход 31,0—32,0 г, или 68,0—70,2% теоретического количества, d_4^{20} 1,2118; n_D^{20} 1,5314. MR_D найдено 58,43, вычислено 57,56.

Найдено %: Cl 15,38
 $C_{11}H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 15,50.

Этиловый эфир β-(4-хлорметилфенокси)-пропионовой кислоты. Хлорметилирование проведено, как описано для метилового эфира β-феноксипропионовой кислоты. Продукт реакции перегоняется при 151—153°/1 мм. Выход 66,7—68,6 теоретического количества, d_4^{20} 1,1696; n_D^{20} 1,5240. MR_D найдено 63,49, вычислено 62,18.

Найдено %: Cl 14,32
 $C_{12}H_{15}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,60.

Конденсация хлорметилпроизводных с вторичными аминами. Смесь 0,05 моля хлорметилпроизводного, 0,11 моля вторичного амина



Таблица

R	R'	n	Выход в %	Т. кип. в °С./мм	Т. пл. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %						Т. пл. солей в °С	
								найдено	вычислено	C		H		N		хлор-гидратов	подметилов
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	1	81,5	143—144/1,5	43—44	1,0567	1,5051	66,61	65,87	65,83	65,80	8,29	8,07	6,14	5,90	120—121	94—95
$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array}$	C ₂ H ₅	1	84,7	159—161/2	—	1,0280	1,5001	74,82	75,11	68,09	67,89	8,66	8,74	5,17	5,28	—	—
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	1	85,5	182—185/3	—	1,0772	1,5211	78,42	77,52	69,52	69,28	8,55	8,36	5,03	5,05	125—126	130—132
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	1	80,2	190—192,2,5	69—70	1,1383	1,5235	75,00	74,55	64,68	64,49	7,60	7,58	5,24	5,01	166—167	—
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	CH ₃	2	82,4	150—152/2	—	1,0608	1,5130	67,23	65,87	65,62	65,80	8,11	8,07	6,13	5,90	115—117	171—172
$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array}$	CH ₃	2	86,2	161—163/2	—	1,0376	1,5040	75,73	75,11	67,99	67,89	8,78	8,74	5,28	5,28	80—81	85—86
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_3 \end{array}$	CH ₃	2	87,1	185—187/3	34—35	1,0799	1,5265	78,90	77,52	68,94	69,28	8,37	8,36	4,85	5,05	—	—
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_3 \end{array}$	CH ₃	2	82,5	198—200/3	59—60	—	—	—	—	64,52	64,49	7,62	7,58	5,16	5,01	148—150	—

и 30 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов (в случае диметиламина лучше нагревание проводить в запаянной трубке). Затем приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой насыщают углекислым калием, приливают несколько мл 20%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром.

Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция хлорметилирования некоторых эфиров феноксиуксусной и β -феноксипропионовой кислот. Установлено, что введение карбалкоксильной группы в алифатическую часть феноловых эфиров в некоторой степени затрудняет введение хлорметильной группы, но такое действие снижается с удалением карбалкоксильной группы от ароматического ядра. Исследованные соединения хлорметилируются значительно легче чем 4-алкоксибензойные кислоты и аралкилкарбоновые кислоты.

2. Разработан метод получения 4-хлорметилпроизводных эфиров феноксиуксусной и β -феноксипропионовой кислот с выходами 70—72%.

3. С целью испытания гипотензивных свойств синтезированы алкиловые эфиры 4-аминометилфеноксиялкановых кислот.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 27 XII 1962

Հ. Ս. Հարոյան և Վ. Վ. Դարբինյան

ՖԵՆՕՔՍԻՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԵՎ β -(ՖԵՆՕՔՍԻ)-ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում հաղորդված էին ֆենոլի բթերների և նրանց տարբեր ածանցյալների քլորմեթիլման ռեակցիայի մի քանի օրինաչափությունները:

Ներկա հաղորդման մեջ բերված են այն տվյալները, որոնք ստացված են ֆենօքսիքացախաթթվի և β -ֆենօքսիպրոպիոնաթթվի մի քանի էսթերների քլորմեթիլման ուսումնասիրության ընթացքում: Պարզվեց, որ 4-ալկօքսի-բենզոլաթթուների էսթերների համար նկարագրված պայմաններում այդ էսթերներից հնարավոր չէ ստանալ համապատասխան քլորմեթիլածանցյալներ: Պարզվեց նաև, որ բթե ֆենօքսիքացախաթթվի էթիլէսթերը քլորմեթիլել անիզոլի համար նկարագրված պայմաններում, ապա ռեակցիայի պրոդուկտի ելքը կազմում է 42,7%, իսկ ֆենետոլի համար նկարագրված պայ-

մաննիրում ելքը մեծանում է մինչև 55,70% Այդ 280% և 200% ցածր է քան համապատասխան արկղաթեթնդիլքորիդների ելքը նույն պայմաններում:

Յ-Ֆենոքսիպրոպիոնաթթվի մեթիլէսթերը ալդ պայմաններում քլորմեթիլանում է համապատասխանաբար 59,20% և 700% ելքերով: Մոտավորապես նույն ելքերով քլորմեթիլանում է նաև Յ-ֆենոքսիպրոպիոնաթթվի էթիլէսթերը:

Այդ ուղղանիւրը ցույց են տալիս, որ ֆենոքսիճարպաթթուների էսթերները քլորմեթիլում են ավելի մեղմ պայմաններում, քան 4-արկղաթեթնդոլաթթուների էսթերները և արիլալիլկարբոնաթթուները: Այդ անկասկած կարրալիօքսի և ֆենիլ խմբերի միջև եթերալին թթվածնի ներկալութլան հետևանքն է:

Այս ուղղանիւրը ցույց են տալիս նաև, որ կարբալիօքսի խմբի մոլտքը ֆենոլալին եթերի ալիֆատիկ մասում որոշ չափով դժվարացնում է քլորմեթիլ խմբի մոլտքը, սակայն ալդ ազդեցութլունը նվազում է արոմատիկ օղակի նկատմամբ կարբալիօքսի խմբի հեռացման հետ միասին:

Ֆենոքսիքացալաթթվի էթիլէսթերը ստացել ենք ֆենոլի և քլորքացալաթթվի էսթերի վոլսազդեցութլան միջոցով անշուր պոտաշի ներկալութլամբ, ացետոնի միջավալում, ինչպես նաև նատրիումի ֆենոլատի և քլորքացալաթթվի էթիլէսթերի վոլսազդեցութլամբ արսոլլուս էթիլ սպիրտի միջավալում:

Յ-Ֆենոքսիպրոպիոնաթթվի էսթերներն ստացել ենք ցիանէթիլացնելով ֆենոլը և ալկահոլիդելով ստացված նիտրիլը համապատասխան սպիրտի միջավալում քլորաշրածնի ազդեցութլամբ:

4-Քլորմեթիլֆենոքսիճարպաթթուների էսթերներն օգտագործել ենք մի քանի սինթեզներում, մասնավորապես տեղակալված 4-ամինոմեթիլֆենոքսիճարպաթթուների էսթերների ստացման համար, որոնց չորրորդական աղերը հետաքրքրութլուն են ներկալացնում բիոլոգիական որոշ հատկութլունների ուսումնասիրման տեսակետից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) **36**, 21 (1952).
2. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ **8**, 29 (1955); А. А. Ароян, С. Г. Туманян, Г. А. Азроян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) **53**, 45 (1956); А. А. Ароян, С. Г. Туманян, М. Г. Геворкян, там же **53**, 53 (1956).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 203 (1957).
4. Пат. ФРГ 951, 927 (1956) [С. А. **53**, 2161 (1959)].
5. М. Н. Богданов, ЖОХ **28**, 1621 (1958).
6. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 157 (1962).
7. А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) **44**, 55 (1954).
8. А. А. Ароян, С. Г. Туманян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 283 (1957).
9. Fritzsche, J. pr. Chem. (2) **20**, 276 (1879).
10. J. Colonge, A. Guyot, Bull. Soc. Chim. France **1957**, 1228.
11. C. E. Rehberg, M. C. Dixon, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2205 (1950).
12. R. H. Hall, E. S. Stern, J. Chem. Soc. **1949**, 2035.
13. Elkan, Ber. **19**, 3044 (1886).
14. Rosing, Ber. **17**, 2995 (1884).
15. Auwers, Haymann, Ber. **27**, 2802 (1894).
16. R. Fusco, F. Mazzuci, Gazz. chim. ital. **71**, 406 (1941).

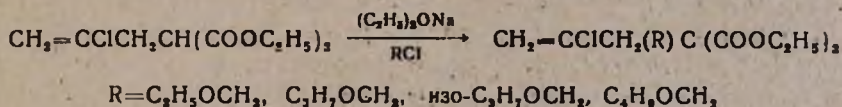
Э. Г. Месропян, Э. Г. Калтахчян и М. Т. Дангян

Синтез некоторых новых барбитуровых и тиобарбитуровых кислот

5,5-Двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты получили широкое применение в практике [1]. В предыдущем сообщении [2] нами описан синтез 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровых и 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот, которые могут представить интерес с биологической точки зрения. В настоящей работе описан синтез новых 5,5-двузамещенных кислот того же ряда.

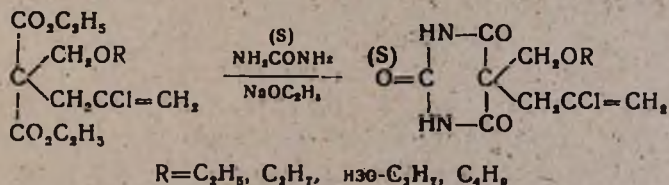
Для получения 5-(алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровых и 5-(алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры алкоксиметил-β-хлораллилмалоновых кислот.

Диэтиловые эфиры получены взаимодействием хлорметилалкиловых эфиров с диэтиловым эфиром β-хлораллилмалоновой кислоты [3] с использованием металлического натрия в эфире по следующей схеме:



Выходы продуктов реакции составляют 50—68% от теории и зависят от порядка введения заместителей в малоновый эфир. β-Хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования, так как в противном случае образуются побочные продукты.

Из синтезированных диэтиловых эфиров алкоксиметил-β-хлораллилмалоновых кислот получены 5-(алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровые и 5-(алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровые кислоты по следующей схеме:



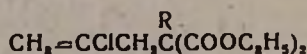
Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры α-алкоксиметил-β-хлораллилмалоновых кислот. В трехгорлую круглодонную колбу, погруженную в водяную

банку и снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и механической мешалкой с затвором, помещают 150 мл абсолютного эфира, вносят 6,9 г (0,3 г-ат.) мелко-нарезанного металлического натрия и при охлаждении из капельной воронки медленно прибавляют 75,4 г (0,32 моля) диэтилового эфира β -хлораллилмалоновой кислоты. Поддерживая температуру бани в пределах 45—50°, реакционную смесь нагревают до полного растворения натрия. После охлаждения при перемешивании к ней по каплям прибавляют 0,33 моля α -хлорметилалкилового эфира. Смесь перемешивают до исчезновения щелочной реакции (25—30 мин.), затем соль растворяют в возможно малом количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



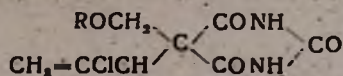
R	Выход в %	Т. кип. в° С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
C ₂ H ₅ OCH ₂	68	144—48/10	1,4480	1,1025	71,03	71,57	12,44	12,13
C ₂ H ₅ OCH ₂	59	140—46/7	1,4490	1,083	75,76	76,18	12,00	11,61
изо-C ₂ H ₅ OCH ₂	50	133—38/6	1,4500	1,0800	76,28	76,18	11,29	11,61
C ₄ H ₉ OCH ₂	65	152—58/12	1,4508	1,729	80,78	80,38	11,00	11,07

Ввиду общности методики получения синтезированных барбитуровых кислот в качестве примера приводим описание получения лишь одной из них.

5-(Алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровая кислота. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вливают 8 мл абсолютного этилового спирта и к нему прибавляют 0,8 г (0,034 г-ат.) металлического натрия. К еще теплomu раствору прибавляют 1,4 г (0,023 моля) сухой мочевины и 5,8 г (0,019 моля) диэтилового эфира алкоксиметил-2-хлораллилмалоновой кислоты, растворенных в 10 мл абсолютного спирта. Реакционную смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при температуре 110—120°. После отгонки спирта оставшуюся маслянистую массу растворяют в малом количестве воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. На дне колбы выпадают желтые кристаллы, которые перекристаллизовывают из водного спирта в присутствии активированного угля.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов синтезированных барбитуровых кислот приведены в таблице 2.

Таблица 2

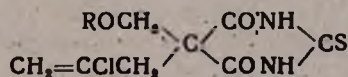


R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %			
			N		Cl	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅ OCH ₂	56	165	10,35	10,74	13,41	13,62
C ₂ H ₇ OCH ₂	53,8	158	10,16	10,20	12,86	12,93
изо-C ₂ H ₇ OCH ₂	38,5	161,5	9,84	10,20	12,90	12,93
C ₄ H ₉ OCH ₂	44	150	9,76	9,70	12,00	12,20

5-(Алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровые кислоты.

Аппаратура и ход опыта аналогичны предыдущему. К 8 мл абсолютного спирта через холодильник добавляют 0,44 г (0,019 г-ат.) металлического натрия, к еще теплomu алкоголяту прибавляют 1,4 г (0,019 моля) сухой тиомочевины и 0,0079 моля диэтилового эфира алкоксиметил-2-хлораллилмалоновой кислоты, растворенных в 8 мл абсолютного спирта. Смесь нагревают на плаве Вуда 10 часов при температуре 110–120°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему. Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %			
			N		Cl	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅ OCH ₂	30	152	12,61	12,84	10,19	10,12
C ₂ H ₇ OCH ₂	41,6	130	11,95	12,02	8,99	9,63
изо-C ₂ H ₇ OCH ₂	30,7	135	12,00	12,02	9,27	9,63
C ₄ H ₉ OCH ₂	36	95	11,34	11,65	9,41	9,13

В ы в о д ы

1. Взаимодействием α-хлорметилалкиловых эфиров с натриевым производным диэтилового эфира β-хлораллилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира получены диэтиловые эфиры алкоксиметил-β-хлораллилмалоновых кислот с выходами 50–68% от теории. Выходы замещенных диалкилпроизводных зависят от порядка введения заме-

стителрей: хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования.

2. Конденсацией диэтиловых эфиров алкоксиметил-2-хлораллил-малоновых кислот с мочевиной в присутствии алкоголята натрия синтезировано 4 новых 5-(алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровых кислот с выходами 39—56%, конденсацией этих же эфиров с тиомочевинной—4 новых 5-(алкоксиметил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 30 VIII 1962

Է. Գ. Մեսրոպյան, Է. Դ. Դալարձյան և Մ. Տ. Դանգյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

5,5-Ներկտեղակալված բարբիտուրաթթուները և թիոբարբիտուրաթթուները, որոնք իրենց կառուցվածքում մեծ մասամբ պարունակում են կրկնակի կապ և երբեմն հալոգենի ատոմ, վերջին ժամանակներս լայն կիրառություն են գտել պրակտիկականում: Ներկա հոդվածը նվիրված է մի քանի նոր 5,5-ներկտեղակալված բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզին, որն իրականացնելու համար սինթեզված են մի քանի ալկոքսիմեթիլ-2-քլորալլիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ, որոնց սինթեզն իրականացված է քլորմեթիլալիլէսթերների և օ-քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի փոխադրեցության միջոցով (եթերի) միջավարում, օգտագործելով մետաղական նատրիումը:

Ստացված էսթերների ելքերը կազմում են տեսականի 50—68 տոկոսը: Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի ալիլման ժամանակ, 2,3-դիքլորպրոպեն-1-ը պետք է ավելացնել ռեակցիայի առաջին ստադիայում, քանի որ հակառակ դեպքում ստացվում են կողմնակի նյութեր, որոնք իջեցնում են գոյացող ներկտեղակալված էսթերների ելքերը:

Ստացված ալկոքսիմեթիլ-2-քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերները միջանյութի և թիոմիջանյութի հետ նատրիումի ալկոհոլատի ներկալությամբ կոդեզնեսելու միջոցով, ստացված են 5-(ալկոքսիմեթիլ)-5-(2-քլորալլիլ)-բարբիտուրաթթուներ և 5-(ալկոքսիմեթիլ)-5-(2-քլորալլիլ)-թիոբարբիտուրաթթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко, Усп. химии **29**, 930 (1960).
2. М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 487 (1961).
3. A. J. Hill, E. J. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2594 (1922).

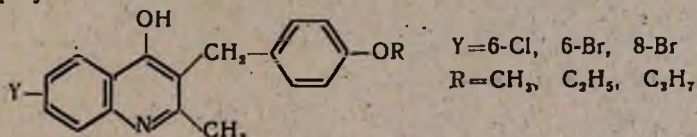
Л. В. Гюльбудагян и Р. В. Карапетян

Новые производные 4-хинальдинола

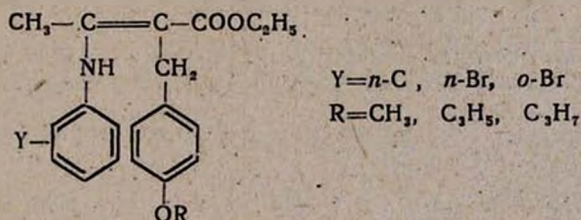
Сообщение VIII. 6- и 8-Галогенопроизводные 3-(*п*-алкоксибензил)-4-хинальдинола

Ранее одним из нас были синтезированы 3-(*п*-метоксибензиловые) и 3-(*п*-этоксибензиловые) производные 4-хинальдинола и 6(8)-метил-4-хинальдинола [1].

Общий интерес представляло и получение 6- и 8-галогенопроизводных 3-(*п*-алкоксибензил)-4-хинальдинолов. В продолжение прежних исследований нами синтезированы указанные хинальдинолы со следующей формулой:



Синтез осуществлен по общему термическому методу Конрада-Лимпах. Взаимодействием *п*- и *о*-хлор- и броманилинов с α -(*п*-алкоксибензил)-ацетоуксусными эфирами получены соответствующие α -(*п*-алкоксибензил)- β -(*п*- и *о*-галогенофениламино)-кротоновые эфиры:



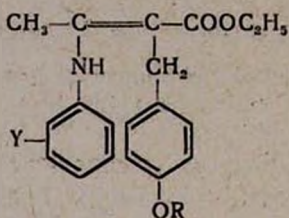
некоторые из которых описываются впервые. Из них три соединения являются кристаллическими веществами, остальные—жидкости, не перегоняющиеся даже под уменьшенным давлением; при высокой температуре происходит внутримолекулярная изомеризация: анил переходит в аниlid. Жидкие эфиры ариламинокротоновых кислот были подвергнуты дальнейшей циклизации без предварительной очистки.

Экспериментальная часть

α -(*п*-Алкоксибензил)- β -(*п*- и *о*-галогенофениламино)-кротоновые эфиры. В полулитровую круглодонную колбу, соединенную через водоотделитель с обратным холодильником, помещалось 0,1 моля соответствующего галогеноанилина, 0,1 моля α -(*п*-алкоксибензил)-ацетоуксусного эфира, 100 мл сухого бензола и 1 мл ледяной уксусной кис-

лоты. Смесь кипятилась на водяной бане до накопления в водоотделителе около 1,8 мл воды (обычно на это идет 2—3 часа), после чего бензол отгонялся под уменьшенным давлением (водоструйный насос). Кристаллизующийся при охлаждении остаток перекристаллизовывался

Таблица 1



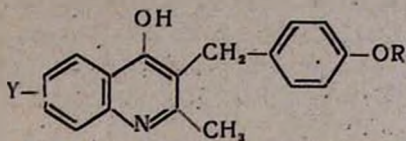
R	Y	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %					
				C		H		Y	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	<i>n</i> -Cl	90,5*	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃	<i>n</i> -Br	74,6	94	59,17	59,41	5,53	5,44	19,64	19,77
CH ₃	<i>o</i> -Br	92,3*	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	<i>n</i> -Cl	87,4*	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	<i>n</i> -Br	73,2	96	60,12	60,29	5,68	5,74	19,03	19,55
C ₄ H ₉	<i>o</i> -Br	86,7*	—	—	—	—	—	—	—
C ₃ H ₇	<i>n</i> -Br	81,0	98	60,89	61,10	6,38	6,25	18,32	18,49

* Жидкие вещества, которые после отгонки растворителя без очистки были использованы для получения соответствующих хинальдинолов.

из легкого бензина. Некоторые данные о синтезированных кротоновых эфирах приведены в таблице 1.

3-(*n*-Алкоксибензил)-6- и 8-галогено-4-хинальдинолы. В полулитровой трехтубусной колбе с механической мешалкой, термометром, доходящим до дна колбы, двумя воздушными холодильниками (верхний конец первого присоединен к верхнему концу обратного водяного холодильника, верхний конец второго, длиной около 30 см, расширен в виде воронки и закрыт пробкой) 100 мл вазелинового масла нагревались на открытом огне до 240°. При сохранении этой температуры прибавлялся из короткого воздушного холодильника в течение 10—15 минут эфир α-(*n*-алкоксибензил)-β-(*n*-или *o*-галогенофениламино)-кротоновой кислоты. Реакционная смесь нагревалась еще 5 минут. После охлаждения смесь отфильтровывалась, осадок промывался бензином (т. кип. до 80°C) и перекристаллизовывался из спирта. Полученные галогенохинальдинолы—белые кристаллические вещества (см. табл. 2).

Таблица 2



R	Y	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з в %					
				C		H		Y	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	6-Cl	86,2	286	68,96	68,89	5,27	5,10	11,47	11,32
CH ₃	6-Br	93,6	300	60,57	60,33	4,63	4,47	22,58	22,34
CH ₃	8-Br	87,0	222	60,49	60,33	4,58	4,47	22,51	22,34
C ₂ H ₅	6-Cl	83,3	291	69,85	69,62	5,73	5,49	11,05	10,84
C ₂ H ₅	6-Br	88,4	297	61,23	61,29	5,02	4,84	21,38	21,50
C ₂ H ₅	8-Br	89,8	200	61,48	61,29	5,12	4,84	21,35	21,50
C ₃ H ₇	6-Br	82,4	264	62,03	62,17	5,03	5,18	20,97	20,72

В ы в о д ы

1. Взаимодействием α -(*n*-алкоксибензил)-ацетоуксусных эфиров с *o*- и *n*-галогеноанилинами получены и охарактеризованы эфиры α -(*n*-метокси-, *n*-этокси- и *n*-пропоксибензил)- β -(*o*- и *n*-галогенофенил-амино)-кротоновых кислот.

2. Нагреванием указанных эфиров в вазелиновом масле до 240—245° получены 6- и 8-галогено-3-(*n*-алкоксибензил)-4-хинальдинолы.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 26 VI 1962

Լ. Վ. Գյուլբուզյան և Ռ. Վ. Կառապետյան

4-ԽԻՆԱԼԴԻՆՈԼԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում VIII: 3-(պ-Ալկոքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլի 6- և 8-հալոգենածանցյալները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մեզինք մեկի կողմից սինթեզվել են 4-խինալդինոլի և 6 (8)-մեթիլ-4-խինալդինոլի 3-(պ-մեթոքսիբենզիլ)- և 3-(պ-էթոքսիբենզիլ)-ածանցյալները: Ընդհանուր հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև 3-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլների 6- և 8-հալոգենածանցյալների սինթեզը:

Այս հաղորդման մեջ նկարագրվում են 3-(պ-մեթոքսիբենզիլ)- և 3-(պ-էթոքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլների 6-Cl, 6-Br և 8-Br ածանցյալները, ինչպես նաև 3-(պ-պրոպոքսի)-6-բրոմ-4-խինալդինոլը:

Նշված միացութիւնների սինթեզը իրականացված է Կոնրադ-Լիմպախի թերմիկ եղանակով, օգտագործելով համապատասխան α-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-β-(պ- և օ-հալոգենաֆենիլամինո)-կրոտոնաթթվի էսթերները, որոնցից 4-ը քլորեղական նյութեր են և ընդթափված են որպէս ալդպիսիք:

Л И Т Е Р А Т У Р А

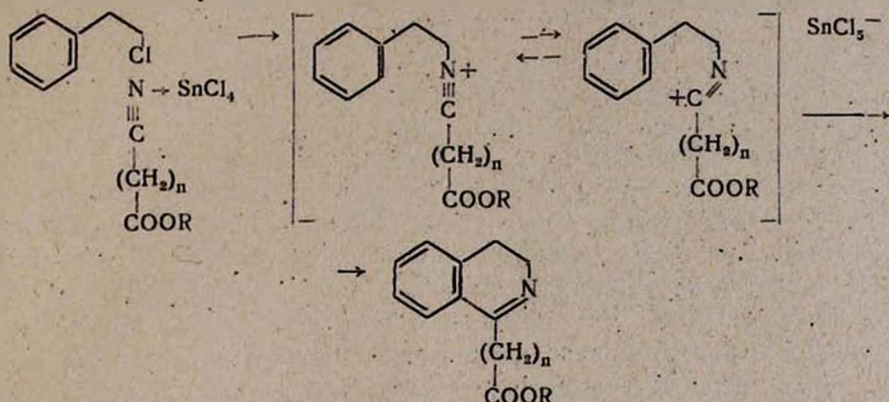
1. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 145 (1959).

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

Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот

Сообщение I. Производные 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты

Кислоты изохинолинового ряда мало изучены. Используя синтетические возможности N-замещенных нитрилевых солей, принципиально возможно получить 3,4-дигидроизохинолин-1-полиметиленакарбоновые кислоты по следующей схеме:



Для осуществления намеченных синтезов было необходимо изучить способность к комплексообразованию эфиров ω-цианкарбоновых кислот с хлорным оловом. Из литературных источников было известно, что первый член этого ряда—цианмуравьиный эфир практически не образует комплекса [1]. Это явление легко объяснимо—электроноакцепторная карбэтоксильная группа, находящаяся в сопряжении с CN-группой, сильно снижает ее основность, а следовательно способность к комплексообразованию.

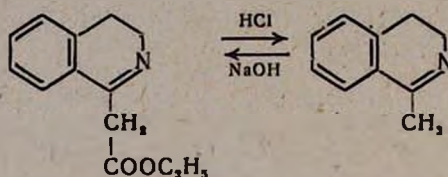
Естественно было предполагать, что удаление карбэтоксильной группы приведет к ослаблению ее влияния, т. е. к облегчению образования комплекса.

Опыты, поставленные нами с циануксусным и β-цианпропионовым, а также с некоторыми эфирами ω-цианкарбоновых кислот, полученных на основе α,α,ω-тетрахлоралканов, показали, что удаление карбэтоксильной группы резко изменяет свойства нитрила и образование комплекса с хлорным оловом происходит уже при смешении реагентов.

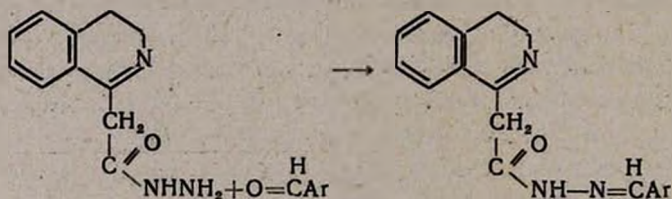
В представленной статье приведены данные о синтезе производных 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты.

Известны ее метоксильные аналоги: 6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин-1-уксусная кислота, синтезированная Батерсби и др. [2] циклизацией гомовератриламида полуэфира малоновой кислоты; этиловый эфир 6-метокси-3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты был синтезирован в 1961 г. [3] с целью получения вещества, содержащего А и В кольца азастероидного кольца.

Нагреванием β -хлорэтилбензола с комплексом $\text{ROOCCH}_2\text{CN} \rightarrow \text{SnCl}_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; C_2H_5) при 115° в течение 2—3 часов нами были получены метиловый и этиловый эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты. При попытке омыления этилового эфира до соответствующей кислоты как щелочью, так и соляной кислотой произошло декарбоксилирование с образованием 1-метил-3,4-дигидроизохинолина:



Реакцией этилового эфира с гидразин-гидратом получен гидразид 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты, а из него взаимодействием с различными альдегидами соответствующие замещенные гидразоны. Синтез этих соединений был осуществлен с целью получения стимуляторов роста растений, а также для сравнения их бактерицидных свойств с известными противотуберкулезными препаратами, гидразидом изоникотиновой кислоты и гидразонами, полученными из него, гидразидами других пиридинкарбоновых кислот [4], а также аналогичными производными 2-пиридилуксусной кислоты [5]:

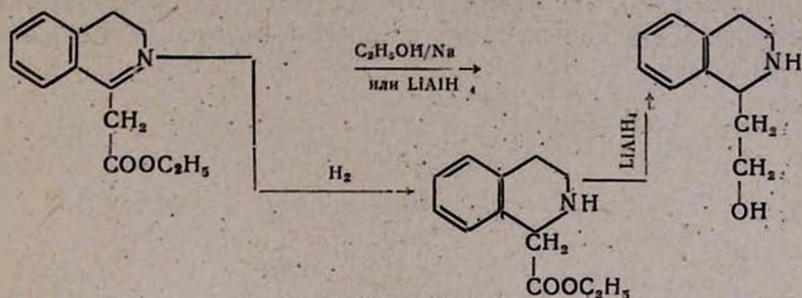


Приступая к восстановлению эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты, мы исходили из довольно разноречивых литературных данных, смысл которых, в основном, сводится к тому, что „при восстановлении производных хинолина и изохинолина алюмогидридом; лития гетероциклическое кольцо обычно не затрагивается“ [6].

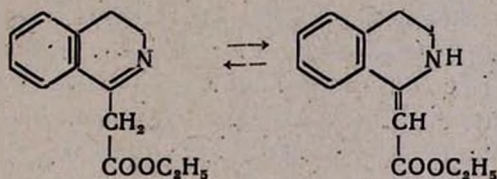
Вероятно, исходя из литературных данных, в 3,4-дигидроизохинолинах вначале каталитически восстанавливают азометиновую связь, получая 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолины, а затем восстанавливают алюмогидридом функциональные группы [2,3].

1-(β -Оксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин был получен нами восстановлением этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты в уксусной кислоте в присутствии катализатора Адамса до

этилового эфира 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты с последующим восстановлением алюмогидридом лития. Результаты спектральных исследований показали, что этот спирт, а также продукты восстановления эфира металлическим натрием в кипящем этиловом спирте и алюмогидридом в сухом эфире идентичны:



Согласно данным спектрального исследования, этиловый эфир 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты, подобно некоторым β -иминокарбонильным соединениям [7,8], находится в равновесии с таутомерной формой эфира β -амино- α,β -ненасыщенной кислоты с экзоциклической двойной связью [7, 8]:



В спектре эфиров 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты наблюдается характерная для NH -группы полоса поглощения (3350 см^{-1}). В спектре эфиров 3, 4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты полоса поглощения, характерная для NH , смещена в сторону низких частот (3280 см^{-1}). Кроме того, благодаря сопряжению карбонильной группы с двойной связью наблюдается снижение частоты поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ до 1660 см^{-1} .

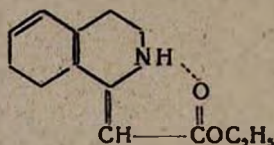
Существованием эфира в таутомерной форме можно попытаться объяснить своеобразие его поведения в различных реакциях.

В некоторых случаях 3, 4-дигидроизохинолинацетаты ведут себя совершенно отлично и от пиридилацетатов. Хорошо известно, что последние довольно легко конденсируются с ароматическими альдегидами в присутствии пиперидина [9, 10]. В аналогичных условиях 3,4-изохинолин-1-ацетаты не реагируют с бензальдегидом и салициловым альдегидом.

Разработав лабораторный метод получения эфиров 3, 4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты, мы надеялись получить разнообразные производные этой кислоты.

Однако наши попытки получения амида, пиперидида и диэтил-амида были безуспешными. Даже при длительном нагревании под давлением с аминами этиловый эфир не входит в реакцию.

Смещение характерной для NH частоты поглощения в сторону низких частот в этиловом и метиловом эфирах 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты в разбавленных растворах свидетельствует об образовании водородной связи, которая и инактивирует карбэтоксильную группу:



Экспериментальная часть

Этиловый эфир 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлор-кальцевой трубкой, поместили 56,5 г (0,5 моля) этилового эфира циан-уксусной кислоты и 130,25 г (0,5 моля) хлорного олова. К образовав-шемуся белому кристаллическому комплексу прилили 80 г β-хлор-этилбензола и нагревали 2,5 часа при 110—115° на металлической бане. При нагревании образовалась густая масса темно-желтого цвета. Ее в теплом виде слили маленькими порциями на 1 л раствора 20%-ного едкого натра. Выделившийся маслянистый слой многократно экстрагировали эфиром, эфирные экстракты трижды обработали 10%-ной соляной кислотой для извлечения основания, затем солянокислый ра-створ промыли эфиром и выделили основание 50%-ным раствором ед-кого натра.

Выделившееся желтое масло многократно экстрагировали эфиром, эфирные экстракты высушили прокаленным сульфатом магния.

Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме; получили 35,2 г (32,4%) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной ки-слоты в виде густого желтого масла. Т. кип. 156—158°/1 мм, n_D^{20} 1,6035; d_4^{20} 1,3065. M_{RD} найдено 58,39, вычислено 57,15.

Найдено %: С 72,17; Н 7,27; N 6,27
 $C_{13}H_{15}O_2N$. Вычислено %: С 71,88; Н 6,96; N 6,45.

Хлоргидрат—гигроскопичные кристаллы кремового цвета, т. пл. 107°.

Найдено %: Cl 12,55
 $C_{13}H_{15}O_2N \cdot 2H_2O \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 12,86.

Пикрат получен взаимодействием эфирного раствора основания с эфирным раствором пикриновой кислоты; представляет собою желтые кристаллы с т. пл. 134°.

Найдено %: N 12,53

$C_{19}H_{18}N_4O_9$. Вычислено %: N 12,73.

Йодметилат—желтое масло, растворимое в воде.

Метиловый эфир 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты получен взаимодействием метилового эфира циануксусной кислоты с β -хлорэтилбензолом в присутствии хлорного олова аналогично этиловому эфиру. Выход 34,4%, т. кип. $170^\circ/3$ мм, n_D^{40} 1,6580.

Найдено %: C 70,90; H 6,48; N 7,18

$C_{12}H_{13}O_2N$. Вычислено %: C 70,92; H 6,44; N 6,98.

Хлоргидрат—белые кристаллы из абсолютного эфира, плавятся при 144° .

Найдено %: Cl 14,85

$C_{12}H_{13}O_2N \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 14,97.

Пикрат—желтые кристаллы из спирта с т. пл. 153 — 154° .

Найдено %: N 13,37.

$C_{18}H_{16}O_6N_4$. Вычислено %: N 12,96.

Йодметилат—светло-желтые кристаллы с т. пл. 178° .

Омыление этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты. а. В колбе с обратным холодильником нагревали на водяной бане 3 часа 10 с этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты и 50 мл 3 н. соляной кислоты. Солянокислый раствор нейтрализовали содой, выделился маслянистый слой, его экстрагировали эфиром и высушили прокаленным сульфатом магния. После перегонки в вакууме получили 8 г вещества с т. кип. 84 — $85^\circ/2$ мм, т. пл. пикрата 188° . Эти данные соответствуют 1-метил-3,4-дигидроизохинолину (т. кип. $130^\circ/10$ мм; т. пл. пикрата 188 — 190°) [11].

б. В колбе с обратным холодильником нагревали 1,5 г этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты с 10 мл 10%-ного раствора едкого кали в течение 5 часов. Масляный слой экстрагировали эфиром. Из эфирных экстрактов получили пикрат с т. пл. 187 — 188° .

Гидразид 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты. В колбе с обратным холодильником нагревали 21,7 г (0,1 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты в 50 мл абсолютного спирта с двойным избытком гидразин-гидрата. Через 5 часов выпали белые кристаллы гидразида с т. пл. 210° , выход 18,67 г (92%). После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 212° .

Найдено %: C 65,40; H 6,68; N 20,71

$C_{22}H_{23}ON_3$. Вычислено %: C 65,01; H 6,45; N 20,68.

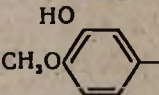
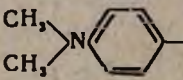
Хлоргидрат получили действием эфирного раствора хлористого водорода на спиртовой раствор гидразида. Хлоргидрат—белые кристаллы с т. пл. 220° (с разложением).

Найдено %: Cl 21,88

 $C_{11}H_{13}ON_3 \cdot 1,5HCl$. Вычислено %: Cl 21,22.

Взаимодействие гидразида 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты с альдегидами. 2 г (0,1 моля) гидразида 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты, 0,15 моля альдегида в 20 мл абсолютного спирта кипятили на водяной бане от 2 до 6 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали спиртом, а затем перекристаллизовывали из этилового спирта.

Таблица 1

Ag	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ в %	
			N	
			вычислено	найдено
	71,0	205—210 с разл.	14,42	14,98
	65,7	188—190 с разл.	13,67	13,45
	81,3	187—190 с разл.	12,36	12,41
	80,1	193—194 с разл.	16,75	16,76
	59,9	275	14,93	14,31

1-(β-Оксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. а. 5,5 г (0,025 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты растворили в 50 мл абсолютного эфира и медленно прикапали к 1,25 г алюмогидрида лития в 100 мл абсолютного эфира. Вначале бесцветная, реакционная смесь стала ярко-оранжевой.

После десятичасового кипячения к содержимому колбы прикапали 15 мл воды для разложения избытка алюмогидрида лития и образовавшегося комплекса. Эфирный слой декантировали, осадок несколько раз промыли абсолютным эфиром, эфирные экстракты высушили прокаленным сульфатом магния. 1-(β-Оксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин перегнали в вакууме; получили 1,9 г воскоподобного вещества светло-желтого цвета, т. кип. 145—149°/3—4 мм. Валентные колебания, характерные для NH-связи, наблюдаются при 3275 см⁻¹; для OH—3440 см⁻¹.

Найдено %: С 74,73; Н 8,51; N 8,19
 $C_{11}H_{15}NO$. Вычислено %: С 74,55; Н 8,40; N 7,90.

Т. пл. пикрата 139—140°.

б. 4,34 г (0,002 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты растворили в 500 мл абсолютного этилового спирта. В кипящий раствор маленькими кусочками внесли 40 г металлического натрия. По охлаждении прилили 200 мл воды, затем отогнали спирт, выделился маслянистый слой, его экстрагировали эфиром, высушили эфирный слой прокаленным сульфатом магния. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получили 1,48 г (52%) 1-(β-оксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с т. кип. 146—150°/3—4 мм.

Найдено %: С 74,68; Н 8,73; N 7,73
 $C_{11}H_{15}NO$. Вычислено %: С 74,55; Н 8,41; N 7,90.

Этиловый эфир 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты. 21,7 г (0,1 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты растворили в 200 мл ледяной уксусной кислоты и восстановили водородом в присутствии 0,2 г окиси платины и давлении 2/3 атмосферы.

При перегонке в вакууме получили 15 г этилового эфира 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты с т. кип. 145—150°/3—4 мм., n_D^{20} 1,5506.

Найдено %: С 71,11; Н 6,26; N 6,41
 $C_{13}H_{17}NO_2$. Вычислено: %: С 71,13; Н 6,43; N 6,37.

Пикрат—желтые кристаллы с т. пл. 132° (из спирта).

Найдено %: N 12,34
 $C_{19}H_{20}O_9N_4$. Вычислено %: N 12,49.

4,4 г (0,02 моля) этилового эфира тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты восстановили в абсолютном эфире 2 г алюмогидрида лития. Получили 2,7 г 1-(β-оксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с т. кип. 145—150°/3—4 мм.

Метиловый эфир 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты. Взяли в реакцию 10,15 г (0,05 моля) метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты в 100 мл ледяной уксусной кислоты, затем добавили 0,1 г катализатора Адамса. Поглощение водорода продолжалось 3 дня. После окончания поглощения реакционную смесь отфильтровали, ледяную уксусную кислоту выпарили на водяной бане почти досуха. Остаток обработали содой и экстрагировали метилацетатом. Получили 6,7 г метилового эфира 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты с т. кип. 153—155°/2 мм. Валентные колебания в области 3350 cm^{-1} (NH), n_D^{20} 1,5429; d_4^{20} 1,0757. MR_D , найдено 60,13, вычислено 58,15.

Найдено %: С 69,99; Н 7,71; N 7,13
 $C_{18}H_{18}N_4O_9$. Вычислено %: С 70,23; Н 7,39; N 6,82.

Пикрат—желтые кристаллы из спирта, плавящиеся при 182°.

Найдено %: N 12,66

$C_{18}H_{18}N_4O_9$. Вычислено %: N 12,75.

Гидразид 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-уксусной кислоты.
В колбе с обратным холодильником кипятили 2,03 г (0,01 моля) метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты в 5 мл абсолютного спирта с двойным избытком гидразин-гидрата. Через несколько часов выпали белые кристаллы гидразида. Выход 1,7 г, т. пл. 212° (из метанола).

Найдено %: N 20,85

$C_{11}H_{13}N_3O$. Вычислено %: N 20,48.

В ы в о д ы

1. Показана возможность получения эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты с помощью нитрилиевых солей.

2. С целью испытания гербицидных и бактерицидных свойств синтезированы производные 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинуксусной кислот.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 XII 1962

Ս. Գ. Աղբալյան, Ա. Օ. Նշանյան և Լ. Ա. Ներսիսյան

ՆԻՏՐԻԼՆՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ԱՄԻՆՈԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Հաղորդում 1: 3,4-Դիհիդրոիզոխինոլին-1-քացախաթթվի ածանցյալները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

N-Տեղակալված նիտրիլիումի աղերի սինթետիկ հնարավորություններն օգտագործելով սկզբունքորեն հնարավոր է ստանալ 3,4-դիհիդրոիզոխինոլին-1-պոլիմեթիլենկարբոնաթթուներ:

Մեր կողմից հաստատված է, որ անազքլորիդ-ա-ցիանքացախաթթվի կոմպլեքսը β-քլորէթիլթեոնոլի հետ տաքացնելիս տեղի է ունենում ցիկլիզացիա, գոյացնելով 3,4-դիհիդրոիզոխինոլինալին շարքի թթուների էսթերներ: Ներկայացված հոդվածում բերվում են տվյալներ 3,4-դիհիդրոիզոխինոլին-1-քացախաթթվի ածանցյալների սինթեզի մասին:

Հերթիցիդալին և բակտերիցիդալին հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են վերը նշված թթվի հիդրազիդը և հիդրազոնները մի քանի ալդեհիդների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

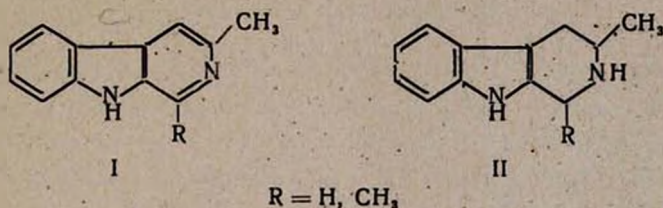
1. *H. Meerwein, P. Laash, R. Mersh, F. Nentwig*, Ber. **89**, 224 (1956).
2. *A. R. Battersby, H. T. Openshaw, N. C. S. Wood*, J. Chem. Soc. **1953**, 2463.
3. *N. A. Nelson, K. J. Tamyra* and. oth., J. org. Chem. **26**, 2599. (1961).
4. *А. П. Греков, Е. П. Несынов*, ЖОХ **30**, 3237 (1960).
5. *J. Swiderski, I. Izdebski*, Roczniki chem. i Ann. Soc. Chim. Polonorum **36**, 963 (1962).
6. *P. L. Julian, H. C. Printy*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3206 (1949).
7. *W. M. Whaley, T. R. Souindachadi*, Org. Reactions **6**, 74 (1951).
8. *N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson* and oth., J. Am. Chem. Soc. **71**, 3337 (1949).
9. *D. R. Bragg, L. S. Wibberley*, J. Chem. Soc. **1961**, 5074.
10. *L. Norwitz*, J. Am. Chem. Soc. **1955**, 1687.
11. *W. M. Whaley, W. H. Hartung*, J. Org. Chem. **1949**, 650.

А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян и Г. Т. Татевосян

Производные индола

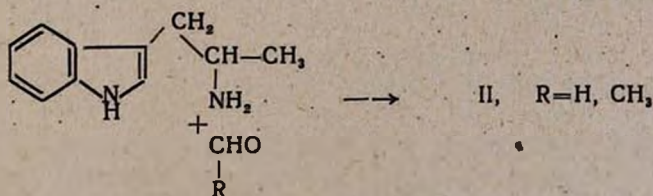
Сообщение XI. Метилированные в пиридиновом кольце β -карболины и их тетрагидропроизводные

Исследования Противы и сотрудников [1], а также и других авторов [2, 3] показали, что ганглиоблокирующая и гипотензивная активность хлоргидратов аминов жирного, циклогексанового и пиперидинового рядов возрастает с увеличением степени метилирования атома азота и смежных с ним углеродных атомов. С целью выяснения зависимости между аналогичными структурными изменениями и ганглиоблокирующими свойствами в ряду гетероциклических оснований карболинового ряда проведен синтез β -карболинов (I) и 3,4,5,6-тетрагидро- β -карболинов (II):

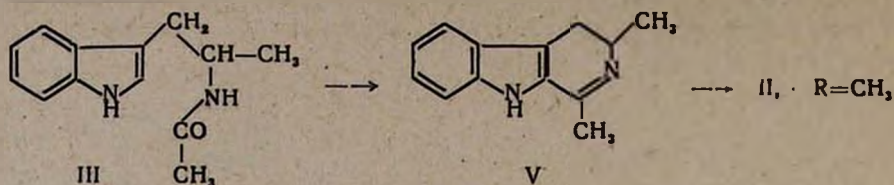


метилированных в положениях 5 и 3,5, для последующего изучения биологических свойств йодметилатов и хлоргидратов этих оснований.

Исходным веществом в синтезе соединений (I) и (II) служил α -метилтриптамин, приготовленный по способу, описанному в предыдущих сообщениях [4]. Основания (II) были получены конденсацией α -метилтриптамина с формальдегидом и, соответственно, ацетальдегидом в кислой среде по общему способу Пикте—Шпенглера:



Основание (II, $R = CH_3$) было получено и другим путем: N-ацетил- α -метилтриптамин (III) по реакции Бишлера—Напиральского был циклизован с помощью фосфорного ангидрида в 5-метилгармалан (IV), который затем был восстановлен натрием и спиртом:



5-Метилтетрагидрогармин (II, R=CH₃) содержит два асимметрических атома углерода (C₍₃₎ и C₍₅₎) и, следовательно, может существовать в виде двух диастереоизомерных рацематов. Однако оба способа получения этого основания дали один и тот же продукт.

Основания (I) получены дегидрированием с палладиевым катализатором соответствующих тетрагидропроизводных (II). Соединение (I, R=CH₃) получено также дегидрированием 5-метилгармалана (IV) с тем же катализатором.

Элементарные анализы синтезированных соединений выполнены в аналитической лаборатории нашего института С. Н. Тонакян и сотрудниками.

Результаты биологического изучения описанных оснований будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

5-Метил-3,4,5,6-тетрагидроноргарман (II, R=H). Смесь 3,48 г (0,02 моля) α-метилтриптамина, 3,5 мл 36%-ного формалина и 2,6 г 85%-ной муравьиной кислоты умеренно кипятилась с обратным холодильником в течение 4 часов. Охлажденный раствор нейтрализован едким натром и продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен едким кали. После удаления большей части эфира выделилось 3 г (80,6%) метилтетрагидроноргармана в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 201—203°.

Найдено %: С 77,55; Н 7,61; N 14,71
C₁₂H₁₄N₂. Вычислено %: С 77,42; Н 7,52; N 15,05.

Хлоргидрат гигроскопичен.

Йодметилат (из эфира), т. пл. 235° (с разложением).

Найдено %: J 38,93
C₁₂H₁₄N₂·CH₃J. Вычислено %: J 38,71.

Пикрат (из спирта), т. пл. 170°.

Найдено %: N 17,22
C₁₂H₁₄N₂·C₆H₂O₇N₃. Вычислено %: N 16,87.

5-Метил-3,4,5,6-тетрагидрогарман (II, R=CH₃). Смесь 8,7 г (0,05 моля) α-метилтриптамина, 375 мл 5%-ного раствора ацетальдегида и 32 мл 2 н. серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения смесь подщелочена.

10%-ным раствором соды, выделившийся кристаллы отсосаны, растворены в 50 мл 10%-ной соляной кислоты, прибавлен 1 г животного угля и раствор отфильтрован. Светло-желтый фильтрат вновь подщелочен содой, выделившееся вещество растворено в эфире, эфирный раствор высушен едким кали и после удаления большей части эфира (до 20 мл остаточного объема) получено 8,2 г (82,5%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 180—182°.

Найдено %: С 78,34; Н 7,90; N 14,01
 $C_{13}H_{16}N_2$. Вычислено %: С 78,00; Н 8,00; N 14,00.

Хлоргидрат (из эфира), т. пл. 251—253° (с разложением).

Найдено %: Cl 14,01
 $C_{13}H_{16}N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$. Вычислено %: Cl 14,51.

Йодметилат (из эфира), т. пл. 178°.

Найдено %: J 35,38
 $C_{13}H_{16}N_2 \cdot CH_3J \cdot H_2O$. Вычислено %: J 35,28.

Пикрат (из спирта) оранжевого цвета, т. пл. 205—206° (с разложением).

Найдено %: N 16,52
 $C_{13}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: N 16,32.

N-Ацетил- α -метилтриптамин (III). К 45 мл уксусного ангидрида при комнатной температуре прибавлено 8,7 г (0,05 моля) α -метилтриптамина (саморазогревание смеси). Коричневого цвета раствор оставлен на 24 часа в атмосфере азота, после чего добавлено 250 мл воды и смесь перемешивалась в течение получаса. После охлаждения льдом смесь нейтрализована постепенным прибавлением порошкообразной соды. Продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен. После удаления эфира остаток при стоянии закристаллизовался. Получено 7,5 г (69,4%) перекристаллизованного из бензола почти бесцветного вещества с т. пл. 78°.

Найдено %: С 72,18; Н 7,23; N 12,93
 $C_{13}H_{16}ON_2$. Вычислено %: С 71,94; Н 7,41; N 12,96.

5-Метилгармалан (IV). К 3,24 г (0,015 моля) N-ацетил- α -метилтриптамина в 300 мл горячего ксилола при непрерывном перемешивании небольшими порциями добавлено 36 г фосфорного ангидрида, после чего смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 2 часов. Густой, почти затвердевший продукт отфильтрован, промыт эфиром и небольшими порциями добавлен к 750 мл 5%-ной соляной кислоты. Полученный раствор нагрет до 80° и отфильтрован. Охлажденный фильтрат сильно подщелочен и трижды экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен едким кали и большая часть эфира удалена. Из остатка выделилось 2,3 г (77,4%) кристаллического веще-

ства. После перекристаллизации из водного спирта или бензола вещество получается в виде светло-кремовых кристаллов с т. пл. 92°.

Найдено %: С 78,42; Н 6,97; N 14,49
 $C_{13}H_{14}N_2$. Вычислено %: С 78,78; Н 7,07; N 14,14.

Хлоргидрат и *йодметилат* гигроскопичны.

Пикрат (из спирта), т. пл. 218° (с разложением).

Найдено %: N 16,19
 $C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: N 16,39.

5-Метил-3,4,5,6-тетрагидрогарман (II, R=CH₃). 1 г (~0,005 моля) 5-метилгармалана растворен в 150 мл безводного этилового спирта и восстановлен при кипячении 10 г натрия. Затем добавлено 100 мл воды и спирт отогнан. Продукт, выделившийся из охлажденной смеси, экстрагирован эфиром и эфирный раствор высушен едким кали. После удаления большей части эфира выделилось 0,71 г (70,2%) метилтетрагидрогармана, идентичного тому же основанию, полученному конденсацией α-метилтриптамина с ацетальдегидом. Смешанная проба пикратов обоих образцов плавилась без депрессии.

5-Метилноргарман (I, R=H). Смесь 1,86 г (0,01 моля) 5-метилтетрагидроноргармана (II, R=H), 1 г 15%-ного палладия на угле, 15 г дифенилового эфира и 5 г дифенила кипятилась в течение 1—1,5 часов. К отфильтрованному раствору прибавлено 100 мл сухого бензола и смесь обработана эфирным раствором хлористого водорода. Образовавшийся хлоргидрат отфильтрован, растворен в воде, раствор с сине-фиолетовой флуоресценцией подщелочен едким кали и экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен едким кали и большая часть растворителя удалена. Из остатка выделилось 0,9 г (49,4%) вещества, которое после второй перекристаллизации из спирта (кипячение с углем) имело т. пл. 230—232°.

Найдено %: С 79,45; Н 5,74; N 15,37
 $C_{13}H_{10}N_2$. Вычислено %: С 79,12; Н 5,49; N 15,38.

Хлоргидрат (из эфира), т. пл. 305° (с разложением).

Найдено %: Cl 15,58
 $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 16,24.

Йодметилат (из спирта), т. пл. 262°.

Найдено %: J 39,43
 $C_{13}H_{10}N_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 39,13.

Пикрат (из спирта), т. пл. 264—265°.

Найдено %: N 17,53
 $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: N 17,03.

5-Метилгарман (I, $R=CH_3$). а) Кипячением смеси 1,6 г (0,008 моля) 5-метилтетрагидрогармана (II, $R=CH_3$), 1,2 г 10%-ного палладия на угле, 15 г дифенилового эфира и 5 г дифенила описанным выше путем получен 1 г (69,7%) дважды перекристаллизованного из спирта бесцветного основания с т. пл. 174° .

Найдено %: С 80,05; Н 5,95; N 14,59
 $C_{13}H_{12}N_2$. Вычислено %: С 79,59; Н 6,12; N 14,28.

Пикрат (из спирта), т. пл. 264° (с разложением).

Найдено %: N 16,46
 $C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: N 16,47.

б) Дегидрирование 5-метилгармалана (IV) производилось кипячением смеси 1,98 г (0,01 моля) этого основания, 2 г 10%-ного палладия на угле, 15 г дифенилового эфира и 5 г дифенила. После обработки, описанной выше, получено 1,3 г (67,1%) бесцветного вещества с т. пл. $174-175^\circ$. Смешанная проба с основанием, полученным дегидрированием 5-метилтетрагидрогармана, плавилась при той же температуре.

В ы в о д

Описан синтез метилированных в пиридиновом кольце β -карболинов и их тетрагидропроизводных.

Институт тонкой органической химии
 АН АрмССР

Поступило 20 XII 1962

Ա. Գ. Թեոդոսյան, Ժ. Գ. Հակոբյան և Գ. Յ. Թադևոսյան

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում XI: Պիրիդինի օդակում մեթիլացված β -կարբոլինները և նրանց տեորանդրոածանցյալները

Ա մ փ ո փ ու մ

Գրական տվյալները ցույց են տալիս, որ ամինների քլորհիդրատների հիպոթենզիկ հատկությունները ուժեղանում են ազոտի և նրա հարևան ածխածնային ատոմների մեթիլացմանը զուգընթաց: Կարբոլինային շարքի հետևողիկի հիմքերի կառուցվածքի նման փոփոխության և նրանց հիպոթենզիկ ակտիվության միջև եղած կապի հալոնաբերման նպատակով սինթեզվել են պիրիդինի օդակում մեթիլացված կարբոլինների և նրանց տետրահիդրոածանցյալները:

Այս սինթեզներում ելանյութ է հանդիսանում α -մեթիլուրիպտամինը, որի ստացման նոր եղանակը նկարագրվել է Նախորդ հաղորդումներում:

α -Մեթիլուրիպտամինի կոնդենսումով ֆորմալդեհիդի և ագետալդեհիդի հետ ստացվել են մեթիլացված տետրահիդրո- β -կարբոլիններ: Վերջիններիս կատալիտիկ դեհիդրումով պատրաստվել են համապատասխան կարբոլիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Z. J. Vejdělek, M. Prottva, Chem. Listy 52, 2370 (1958); M. Prottva, M. Rajšner, V. Trcka, M. Vanacek, Z. J. Vejdělek, Experientia 15, 54 (1959); Z. J. Vejdělek, M. Rajšner, M. Prottva, Collection 25, 245 (1960); Z. J. Vejdělek, V. Grčka, Experientia 15, 215 (1959).
2. G. A. Stein, M. Sletztzinger, H. Arnold, D. Reinhold, W. Gelnas, K. Pflister, J. Am. Chem. Soc. 78, 1514 (1958); J. H. Moyer, R. Ford, E. Dennis, C. A. Handley, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 90, 402 (1955).
3. A. Splinks, E. H. P. Young, Nature 181, 1397 (1958); G. E. Lee, W. R. Wragg, S. J. Corne, N. D. Edge, H. W. Reading, Nature 181, 1717 (1958).
4. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Experientia 17, 493 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН 14, 261 (1961).

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Ըճղեանուր և ֆիզիկական բիմիա

59

Կ. Ա. Կոստանյան—Հալված հիմնա-բորասային և հիմնա-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը	1
--	---

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Ս. Ն. Ավագյան, Ռ. Ս. Էմինյան—Մանգանի և նիկելի քլորիդների կոմպլեքսային միացությունները զիցիանհիամիդի հետ	11
---	----

Օրգանական բիմիա

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան—Վինիլացեալենի քիմիան: Հաղորդում XXXVIII. Վինիլիզոպրոպենիլացեալենի, դիմեթիլվինիլ-էթինիլաբրենուլի և դիմեթիլվինիլէթինիլքլորմեթանի հեղուքլորացումը աարբեր կատալիզատորների ներկայությամբ	17
Դ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան—Ամինների միացումը իզոպրենին	29
Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Տ. Քոչարյան Հեռազոռումթյուններ ամինների և ամոնիակային ազերի բնագավառում: Հաղորդում XXII: Ամոնիակային ազերի թերմիկ ճեղքումը	35
Մ. Տ. Դանդյան, Մ. Գ. Զալինյան, Ս. Վ. Առաքելյան—Տեղակալված Դ-քլորհիբոտիլացեալաթթուների 3-դիէթիլամինաէթիլ էսթերների ստացումը	41
Է. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Տ. Դանդյան, Է. Գ. Ղալբախյան—Ալիօքսիմեթիլ-β-քլորալիլ-բացախաթթուների օքսիդացումը ջրածնի գերօքսիդով բացախաթթվի միջավայրում	45
Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Մ. Հակոբյան—Հեռազոռումթյուններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: Հաղորդում XX: Դիվինիլացեալաների, օ-մ- և պ-քլորբենզալդեհիդների, α-նաֆթալինային ալդեհիդի և բենզոֆենոնի դիվինիլիկալի սինթեզն ու ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը	49
Հ. Ա. Հարություն, Վ. Վ. Դարբինյան—Ֆենօքսիբացախաթթվի և β-(ֆենօքսի)-պրոպիոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը	57
Է. Գ. Մեսրոպյան, Է. Գ. Ղալբախյան, Մ. Տ. Դանդյան—Մի քանի նոր բարբիտուրաթթուների և թիուրբարբիտուրաթթուների սինթեզը	67
Լ. Վ. Դյուբոսկոպյան, Ռ. Վ. Կարապետյան—4-Ֆենալդիմիդի նոր ածանցյալները: Հաղորդում VIII, 3-(պ-Ալիօքսիմեթիլ)-4-իւրեալդեհիդի Թ- և Ց- հալոգենաածանցյալները	71
Ս. Գ. Աղբալյան, Ա. Հ. Նշանյան, Լ. Ա. Ներսիսյան—Նիտրիլումիդների կերպարումը հեռերոցիկլիկ ամինոթթուների սինթեզում: Հաղորդում I: 3,4-Դիհիդրոսիդոխինոլին-1-բացախաթթվի ածանցյալները	75
Ա. Գ. Թերզյան, Ժ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Քաղեռյան—Խնդուլի ածանցյալները: Հաղորդում XI: Գերիդեհի օդակում մեթիլացված β-կաբոքսիլները և նրանց առարհիդրոածանցյալները	85

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- К. А. Костанян*—Об электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол 1

Неорганическая и аналитическая химия

- С. Н. Авакян, Р. С. Эмилян*—Комплексные соединения хлоридов марганца и никеля с дициандиамидом 11

Органическая химия

- С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXXVIII. Гидрохлорирование винилизопропенилацетилена, диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии разных катализаторов 17
- Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян*—Присоединение аминов к изопрену 29
- А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, С. Т. Кочарян*—Исследования в области аминов и аммониевых солей. Сообщение XXII. Термическое расщепление аммониевых солей 25
- М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. В. Аракелян*—Получение 2-диэтиламино-этиловых эфиров замещенных γ -хлоркритилуксусных кислот 41
- Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. Г. Калтахчян*—Окисление алкоксиметил- β -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты 45
- С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян*—Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XX. Синтез и изучение циклической полимеризации дивинилацеталей *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов, α -нафтольного альдегида и дивинилкетала бензофенона 49
- А. А. Ароян, В. В. Дарбинян*—Хлорметилирование эфиров феноксиуксусной и β -(фенокси)-пропионовой кислот 57
- Э. Г. Месропян, Э. Г. Калтахчян, М. Т. Дангян*—Синтез некоторых новых барбитуровых и тиобарбитуровых кислот 67
- Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Каралетян*—Новые производные 4-хинальдинола. Сообщение VIII. 6- и 8-Галогенопроизводные 3-(*п*-алкоксибензил)-4-хинальдинола 71
- С. Г. Агбальян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян*—Применение солей нитриля в синтезе гетероциклических аминокислот. Сообщение I. Производные 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты 75
- А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян*—Производные индола. Сообщение XI. Метилированные в пиридиновом кольце β -карболины и их тетрагидропроизводные 85