

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԻԻՏ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալլաջյան,
Հ. Գ. Բարայան, Գ. Յ. Քաղևսյան (պատ. խմբագրի),
Վ. Մ. Քառասյան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Յ. Վ. Գրմաշյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян,
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т.
Татевосян (ответ. редактор), О. А. Чалтыкян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Տպագրված է 25/VI 1965 թ. Ստորագրված է 27/VII 1965 թ.
ВФ 06662. Заказ 292. Изд. 2575. Тираж 860, объем 6,5 ц. л. + 1 вкл.

Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24

Ընդհանուր և ձիգիկական քիմիա

Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան — Նախնական մոլեկուլային կշռային կազմի որոշումը նեֆելումաթիկ սխարումով 333

Անօրգանական և ամալիտիկ քիմիա

Մ. Վ. Դարբինյան, Գ. Ս. Զրյան, Լ. Ս. Մելքումովա — Մադնեզիումի օքսիդի և ազոտաթթվական ազերի ստացումը գոլումիտից 341

Օրգանական քիմիա

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Իճևիկյան և Բ. Բաղդասարյան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում XXIX. Ալիլ իումաթ պարունակող պերիլոպիլիտների ազերի հիմնային ճեղքումը 347

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Իճևիկյան, Ժ. Գ. Գեգեկյան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. XXX. Մեթոքսիտեղակալիչ պարունակող չորրորդային ամոնիումային ազերի հիմնային ճեղքումը 351

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա — Վինիլացետիլենի հիդրատացումը մեթիլդինիլետոնի՝ պղնձի ենթօքսիդի ձեռքբերման լուծույթով II. Վինիլացետիլենի փոխազդեցությունը պղնձի ենթօքսիդի ձեռքբերման լուծույթների հետ 360

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Մ. Գ. Այվալյան — Վինիլացետիլենի քիմիան. LX. Վինիլացետիլենային կետո- և դիկարբոնաթթուների էսթերների սինթեզը և նրանց փոխազդեցությունը 366

Ն. Գ. Կարապետյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Հ. Ա. Տոնոյան, Գ. Ա. Զուխաջյան — Մեթիլդինիլետոնի հետ ացետալդեհիդի համասեղ պոլիմերացումը 371

Լ. Գ. Ռաշիդյան, Գ. Տ. Քաղեսոյան — Բիուրգիտառի աղիքի սանթրոնիդներ միացությունները. I. ցիս-4-Քլոր-Δ²-ցիկլոհեքսեն-1,2-դիկարբոնաթթվի մի ջրանի փոխազդեցությունները 379

Ա. Լ. Մեջոյան, Մ. Գ. Յիզեկեր, Ն. Ե. Հակոբյան — Հետազոտություններ ամինների և նրանց անոնյալների բնագավառում. XVI. Բ-Քլորպրոպիոնաթթվի մի ջրանի պ-տիկազոլիզիլումիդները որպես հակացնցումային նյութեր 384

Հ. Ա. Հարոյան, Ս. Ա. Սարգսյան, Ն. Խ. Խաչատրյան — Մի ջրանի տեղակալված բենզիլ-բեն-β-բլորեթիլ-ամինների սինթեզ 389

Ա. Լ. Մեջոյան, Է. Ա. Մարգարյան, Ն. Ե. Հակոբյան, Լ. Գ. Սուլամբեյան — Հետազոտություններ ֆուրանի անոնյալների բնագավառում. XXXII. Մի ջրանի տեղակալված ֆուրֆուրիլումիդներ 397

Է. Ա. Մարգարյան — Տետրացիկլիկ ինդուլային ալկալոիդների սինթեզ 403

Քիմիական օնխոնուզիա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Վ. Ա. Մովսիսյան, Գ. Ա. Հարությունյան — Քլորաջրածին և նիտրոզիլ ձեռքբերման թթվի փոխազդեցումը նիտրոզիլի ջրալուծիչ ստացման պրոցեսի ուղղումները 408

Կարճ հաղորդումներ

Ս. Հ. Վարդանյան, Մ. Հ. Գևորգյան, Ֆ. Վ. Դանդան — <i>α-Գլոբերներն յիացուլը յինչիացեաաաին</i>	415
Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոչյան, Ս. Գ. Մացոյան — <i>4-Վինիլընդոյական թթվի էսթերներ</i>	418
Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոչյան, Ս. Գ. Մացոյան — <i>4-Վինիլընդոյական թթվի յի քանի ամիդներ</i>	421
Ա. Գ. Քերցյան, Գ. Տ. Քաղևոյան — <i>β-Կարբուլինների սինթեզի մասին</i>	424

Նամակներ խմբագրութեանը

Վ. Մ. Քառայան, Ա. Հ. Գոյբախյան — <i>Պերրենաա իոնի նոր սեպիցիան</i>	426
Մ. Հ. Ավետյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան, Օ. Գ. Մացոյան — <i>Դիքլորհարբենի յիացուլը զի-Վինիլացեաիլինային աեզակալված ածխաջրածիններին</i>	427
Գ. Ա. Զուխաջյան, Յու. Կ. Կաբայան, Վ. Ա. Պետրոսյան — <i>Պոլի-(α-քլորակրիլոնիտ-րիլի) թերմիկ մշակմակ պրոպուկտը</i>	429

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян* — Определение молекулярно-вещного состава наиритов методом нефелометрического титрования 333

Неорганическая и аналитическая химия

- М. В. Дарбинян, Г. С. Чтян, Л. С. Мелкумова* — Получение окиси магния и азотнокислых солей из доломита 341

Органическая химия

- А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ХХІХ. Щелочное расщепление солей пиперазиния, содержащих группу аллильного типа 347
- А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ХХХ. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих метоксильный заместитель 351
- Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова* — Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон сернокислыми растворами закиси меди. II. Взаимодействие винилацетилена с сернокислым раствором закиси меди 360
- С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Г. Айвазян* — Химия винилацетилена. LX. Синтез и превращения эфиров винилацетиленовых кето- и дикарбоновых кислот 366
- Н. Г. Карапетян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян, Г. А. Чухаджян* — Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонном 371
- Л. Г. Рашидиян, Г. Т. Татевосян* — Стереонизомерные биологически активные соединения. I. Некоторые превращения цис-4-хлор- Δ^4 -дихлоргексен-1,2-дикарбоновой кислоты 379
- А. Л. Мнджоян, М. Г. Цинкер, Н. Е. Акоюн* — Исследования в области аминов и их производных. XVI. Некоторые *n*-алкоксибензиламида β -хлорпропионовой кислоты как возможные противосудорожные вещества 384
- А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Н. Х. Хачатрян* — Синтез некоторых замещенных бензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов 389
- А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Н. Е. Акоюн, Л. П. Соломина* — Исследования в области производных фурана. ХХХІІ. Некоторые замещенные фурфуриламиды 397
- Э. А. Маркарян* — Синтез тетрациклических систем являющихся алкалоидов 403

Химическая технология

- Г. О. Григорян, С. А. Газарян, В. А. Мовсисян, Г. А. Арутюнян* — Исследование процесса получения хлористого нитролиза взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой 408

Краткие сообщения

<i>С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян</i> — Присоединение α -хлорэфи- ров к винилацетату	415
<i>Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян</i> — Эфиры 4-винилбензойной кислоты	418
<i>Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян</i> — Некоторые амиды 4-винил- бензойной кислоты	421
<i>А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян</i> — К вопросу о синтезе β -карболинов	424

Письма в редакцию

<i>В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян</i> — Новая реакция на перренат-ион	426
<i>М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацюян</i> — Присоединение дихлоркар- бена к замещенным дивинилацетиленовым углеводородам	427
<i>Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, В. А. Петросян</i> — Продукт термической обработки поли-(α -хлоракрилонитрила)	429

6m 414

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.24 + 543.436

Л. Г. Мелконян и Р. В. Багдасарян

Определение молекулярно-вещного состава наиритов методом нефелометрического титрования

Обычные методы снятия кривых молекулярно-вещного распределения весьма длительны (средняя продолжительность 15—20 дней), трудоемки [1], а в некоторых случаях в принципе неприемлемы [2], так как некоторые полимеры при этом проявляют значительную склонность к деструкции и структурированию и в процессе фракционирования образуют гели.

При турбидиметрическом методе процесс снятия кривой молекулярно-вещного распределения ускоряется и значительно уменьшается расход растворителя полимера и осадителя. Этот метод позволяет анализировать также отдельные фракции полимера на полидисперсность.

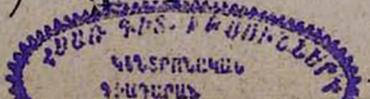
При турбидиметрическом титровании сильно разбавленный раствор полимера титруется осадителем; при этом мутность суспензии постепенно увеличивается до достижения постоянного значения, когда все фракции полимера из растворенного состояния переходят в суспензию. Таким образом, измеряя мутность разбавленного осадителем раствора полимера, можно охарактеризовать весовую долю перешедшего во взвешенное состояние полимера на каждой ступени титрования.

Основы теории турбидиметрического титрования даны Мореем и Темблином [3] и экспериментально исследованы рядом авторов [4].

При снятии кривых молекулярно-вещного распределения полимеров мы исходили не из мутности раствора (поглощение света, выраженное в процентах по отношению к поглощению при полном переходе всей массы полимера в золь), а из интенсивности рассеянного света, измеренного под углом 90° относительно направления падающего луча. В этом случае титрование можно назвать нефелометрическим.

Если частичную концентрацию устойчивости суспензии обозначим через N , средний объем частички суспензии V , длину волны падающего света λ , а интенсивность — J_0 , то, по Релею [5], интенсивность рассеянного света J можно выразить уравнением:

$$J = \frac{24\pi^3}{3} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1 + 2n_2} \right)^2 \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4} \cdot J_0 \quad (1)$$



1565-411

где n_1 и n_2 — соответственно показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если титрование вести при постоянных значениях λ и J_0 , применяя осадитель и растворитель, коэффициенты преломления которых близки, то (1) можно переписать в виде:

$$J = KNV^2; \quad K = \frac{24\pi^3}{3} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \frac{J_0}{\lambda^3} \quad (2)$$

Из (2) видно, что при прочих равных условиях интенсивность рассеяния пропорциональна NV^2 . Если средний удельный вес фракции данного полимера в растворе ρ , то величина $NV\rho$ будет пропорциональна массе N частичек суспензии (m), т. е. $NV\rho = K_1 m$. Следовательно, (2) можно переписать в виде:

$$J = KK_1 V \frac{m}{\rho} \quad (3)$$

K_1 , видимо, будет характеризовать степень набухания полимерных частичек в данной суспензионной системе. Учитывая, что в исследованном интервале молекулярных весов для фракции полимера ρ практически можно принять за постоянную величину, (3) примет вид:

$$J = K_2 V m \quad (4)$$

где $K_2 = K_1 K \frac{1}{\rho}$. Из (4) следует, что необходимым условием определения массы суспензии по интенсивности светорассеяния является постоянство среднего объема частиц (V) в течение всего процесса нефелометрического титрования. Следовательно, в условиях $V = \text{const}$ для i -той фракции полимера (4) примет вид:

$$J_i = K_2 V m_i = K' m_i \quad (5)$$

где m_i — масса i -той фракции; $K_2 V = K'$ — постоянная для данной системы полимер—растворитель—осадитель.

При переходе всех фракций полимера в суспензию суммарная интенсивность J_m выразится:

$$J_m = K' \Sigma m_i \quad (6)$$

Из (5) и (6) получим:

$$\frac{J_i}{J_m} = \frac{m_i}{\Sigma m_i} \quad (7)$$

Из (7) следует, что интегральную кривую распределения можно представить в виде зависимости J_i/J_m от количества добавляемого осадителя.

Серией опытов по нефелометрическому титрованию растворов поливинилхлорида, хлорнаирита, наиритов марок Ж, КР, НТ, НП нами установлена справедливость уравнения (7).

Если на пути рассеянного пучка света поставить фотоэлемент с чувствительным гальванометром, то по его показанию можно измерять интенсивность рассеяния по ходу титрования.

Показание гальванометра в момент появления мути обозначим Γ_1 ; в текущий момент — Γ_i ; в момент перехода всех фракций в суспензию Γ_m ; начальный объем титруемого раствора V_0 ; суммарный объем системы в текущий момент титрования V_i , а в предыдущий момент — V_{i-1} . Поскольку по всему ходу титрования просвечивается постоянный объем раствора (V_0), то необходимо внести поправку на разбавление, например $\Gamma'_i = \Gamma_i V_i / V_{i-1}$, где V_i / V_{i-1} — поправка на разбавление. Величина $\Gamma'_i - \Gamma'_j$ будет пропорциональна интенсивности рассеяния (J_i), вызванной частицами полимера, а отношение $(\Gamma'_i - \Gamma'_j) / (\Gamma'_m - \Gamma'_j)$ — интенсивности рассеяния той доли полимера, которая находится во взвешенном состоянии.

Следовательно, величина $W = 1 - (\Gamma'_i - \Gamma'_j) / (\Gamma'_m - \Gamma'_j)$ будет характеризовать весовую долю полимера, не перешедшего еще в суспензию, при данном объемном соотношении осадителя и растворителя (a_i).

Если учесть, что при титровании самая высокомолекулярная фракция полимера переходит в золь в начальной стадии титрования при некотором минимальном значении объемного соотношения осадитель—растворитель, а самая низкомолекулярная фракция — в конце титрования (при максимальном значении $a_i = a_m$), то графическое изображение зависимости W от a_i даст нам интегральную кривую распределения, если началом координат брать значения a_i и W , соответствующие концу титрования; здесь a_m — объемное соотношение осадитель—растворитель, соответствующее концу титрования (максимум).

Функциональная зависимость среднего молекулярного веса полимера (\bar{M}) от величины a_i нами была определена графически. Были построены дифференциальные кривые распределения ($\Delta W / \Delta a_i$ от a_i) для фракций данного полимера, определялись средние молекулярные веса (вискозиметрией) тех же фракций от логарифмов значений объемных соотношений осадитель—растворитель, соответствующих максимумам на дифференциальных кривых распределения фракций (подробности снятия кривых распределения см. в [2]).

Экспериментальная часть

Многочисленными опытами установлено, что наличие незначительных количеств воды в растворителе (бензоле) или осадителе (метаноле) сильно искажает результаты титрования. При этом происходит преждевременное слипание частиц золя. При сравнительно больших концентрациях титруемых растворов (выше 0,01 г/100 мл) также

происходит слипание частиц, что приводит к выпаданию полимера на стенках кюветы прибора.

Для устранения этих явлений нами были применены сильно разбавленные (от 0,008 до 0,002 г/100 мл) растворы, растворитель и осадитель были тщательно обезвожены [6].

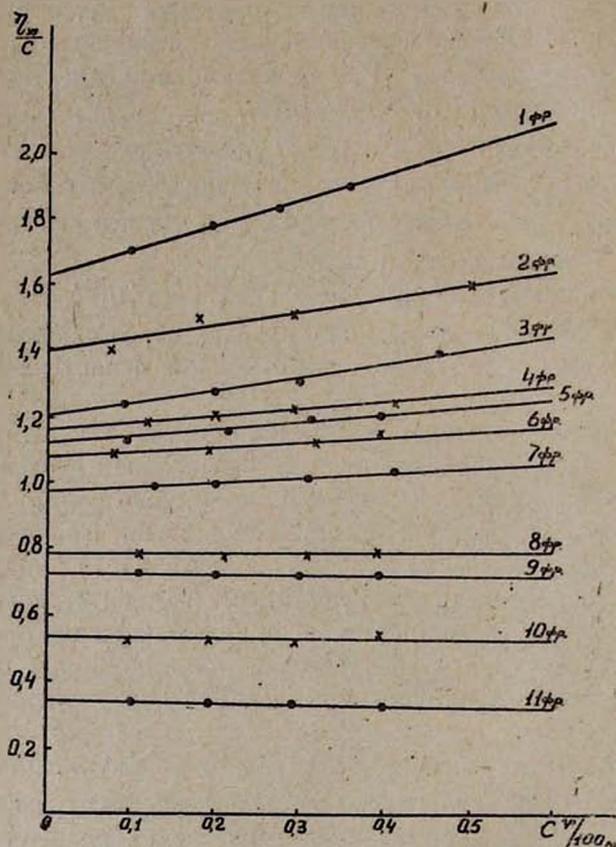


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации фракций серийного наирита партии 312.

Стандартный наирит партии 312 и наирит П партии 1217 были расфракционированы с последующим определением средних молекулярных весов фракций вискозиметрическим методом [1, 7] по формулам (8) и (9) соответственно:

$$[\eta] = 1,46 \cdot 10^{-4} M^{0,73} \quad (8)$$

$$[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-4} M^{0,71} \quad (9)$$

Результаты вискозиметрических измерений приведены на рисунках 1 и 2.

Сильно разбавленные растворы как выделенных фракций, так и нефракционированных проб исследованных образцов наиритов были

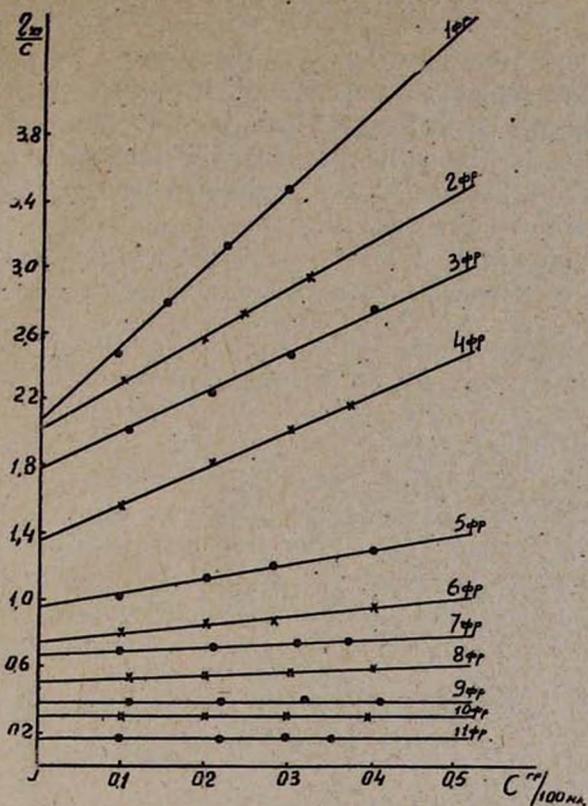


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации фракций бессерного наирита партии 1217.

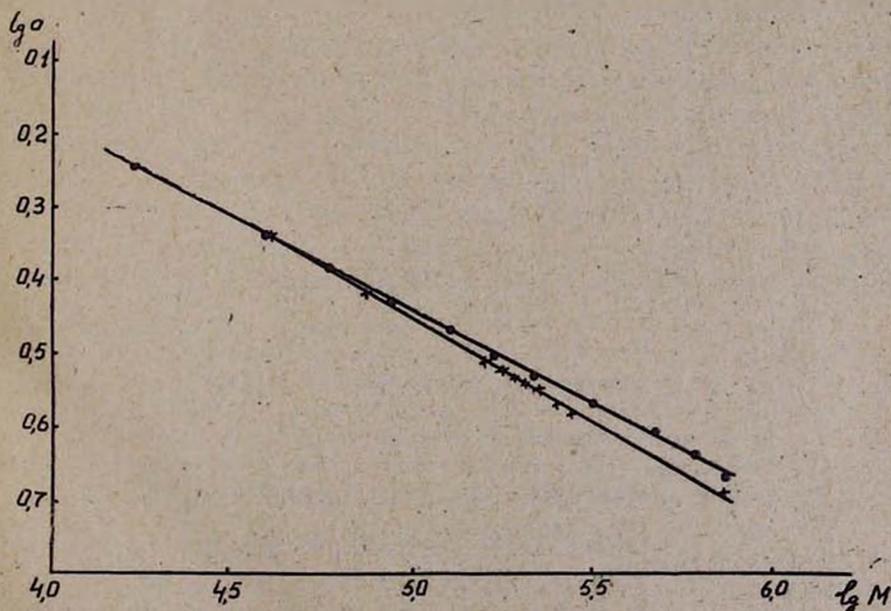


Рис. 3. Зависимость среднего молекулярного веса фракции от соотношения осадитель—растворитель: x — серный наирит; • — бессерный наирит.

подвергнуты нефелометрическому титрованию метанолом. На основании данных эксперимента были построены кривые распределения для нефракционированных полимеров и их фракций. Для вывода формулы функциональной зависимости среднего молекулярного веса от величины объемного соотношения осадитель—растворитель (a_1) были построены графики, на оси абсцисс которых отложены логарифмы средних молекулярных весов фракций, а на оси ординат—логарифмы значений объемных соотношений осадитель—растворитель, соответствующих

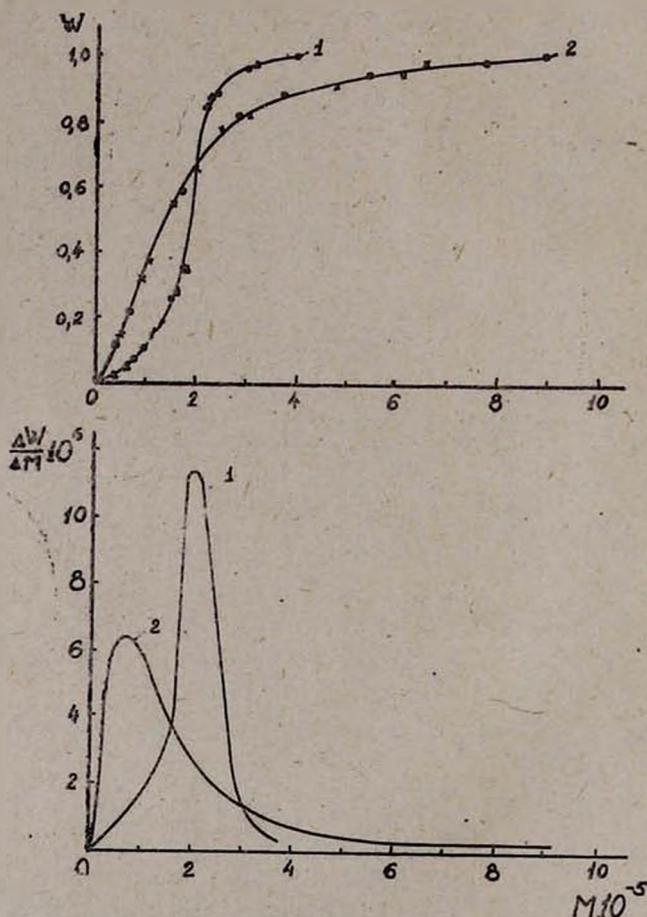


Рис. 4. Совместная интегральная кривая и дифференциальная кривая распределения серийного паирита партии 312 (а) и бессерийного паирита партии 1217 (б): х — дробным осаждением, определением среднего молекулярного веса вискозиметрией; ● — нефелометрическим титрованием.

максимумам на дифференциальных кривых распределения фракций, полученных методом нефелометрического титрования. Для несимметрических кривых „а,“ соответствует той точке на оси абсцисс, ордината которой делит площадь, ограниченную дифференциальной кривой, на две равновеликие части.

Как видно из кривых рисунка 3, при дробном выделении стандартного и бессерного наиритов метанолом из сильно разбавленного бензольного раствора зависимости $\lg M$ от $\lg a$ имеют линейную форму и могут быть выражены уравнениями:

для стандартного наирита:

$$\lg M = 3,605 - 3,137 \lg a_i \quad (10)$$

для наирита П:

$$\lg M = 3,255 - 3,92 \lg a_i \quad (11)$$

Нефелометрическому титрованию были подвергнуты также растворы нефракционированных полимеров стандартного наирита партии 312 и наирита П партии 1217.

Совместные кривые распределения, полученные нефелометрическим титрованием и методом дробного осаждения фракций с последующим вискозиметрированием, приведены на рисунке 4. Совпадение вполне удовлетворительное. Следовательно, снятие кривых молекулярно-весового распределения для стандартного наирита и наирита П методом нефелометрического титрования с успехом может быть применено в лабораторной практике. Время снятия кривой составляет в среднем 4 часа.

Перед растворением образец стандартного наирита в течение 10 минут подвергался вальцеванию на холодных вальцах 160×320 мм с зазором 0,5 мм.

В ы в о ы

Установлена возможность определения молекулярно-весового состава серийного наирита и наирита П методом нефелометрического титрования сильно разбавленных бензольных растворов осадителем (метанолом). При этом процесс снятия кривой молекулярно-весового распределения сокращается примерно до 4 часов и в несколько десятков раз уменьшается расход растворителя, осадителя и полимера.

Определены функциональные зависимости средних молекулярных весов фракций наирита П и серийного наирита от объемного соотношения осадитель—растворитель и получены соответствующие формулы.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 24 VIII 1964

Լ. Գ. Մելիքյան և Ռ. Վ. Բաղդասարյան

ՆԱԻՐԻՏՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՆԵՖԵԼՈՄԵՏՐԻԿ ՏԻՏՐՈՒՄՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված «սերիական» և «П» տիպի նաիրիտների մոլեկուլային կազմի կազմի որոշման հնարավորությունը նեֆելոմետրիկ եղանակով: Նե-

Ֆեյնմանի կոնտրոլը կատարվում է խիստ նոսր բնեզոլային լուծույթներից մեթանոլով: Այս դեպքում մոլեկուլային-կշռային կորերի ստացումը միջին հաշվով արագանում է 25 անգամ, և մի քանի տասնյակ անգամ փոքրանում է նյութերի ծախսը:

Որոշված է նշված նաիրիտների ֆրակցիաների միջին մոլեկուլային կշիռների (\bar{M}) ֆունկցիոնալ կախումը նստեցուցիչ (մեթանոլ) — լուծիչ (բենզոլ) ծավալային հարաբերությունից (a_1) և արտածված են համապատասխան առնչություններ՝ սերիալան և Π նաիրիտների համար

$$\lg \bar{M} = 3,605 - 3,137 \lg a_1$$

$$\lg \bar{M} = 3,255 - 3,92 \lg a_1$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов. Госхимиздат, Москва, 1951; С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 15, 159, 241 (1959).
2. Л. Г. Мелконян, Н. С. Лебедев, А. Г. Сукиасян, Р. В. Багдасарян, Научно-технический сборник ГНТК. Химия и хим. технология 1, 20 (1961).
3. D. R. Morey, J. W. Tamblyn, J. Appl. Phys. 16, 419 (1945).
4. J. Harris, R. J. Miller, J. Polymer. Sci. 7, 377 (1951); A. Oth, Bull. soc. chim. Belg. 58, 285 (1949); McK. Stearne, J. R. Urwin, Makromol. Chem. 56, 76 (1962).
5. Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки. ГХТИ, Москва, 1934, 69.
6. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии. ИЛ, Москва, 1951.
7. Г. С. Уитби, Синтетический каучук. Госхимиздат, Москва, 1957.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.042 + 661.124.4.

М. В. Дарбинян, Г. С. Чтян и Л. С. Мелкумова

Получение окиси магния и азотнокислых солей
 из доломита

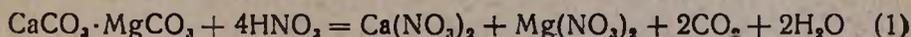
Для существующих методов переработки доломитов характерна сложность обработки сырья; требуется предварительная термическая обработка, в некоторых случаях применяются высокие давления, а следовательно, дорогостоящие сложные установки [1, 2].

Для химической промышленности Армении определенный интерес представляют способы получения окиси и солей магния из доломита. Один из нас занимался изучением вопросов химии и технологии армянских доломитов [3].

Цель настоящей работы -- получение для производственных целей окиси, гидроокиси и соли магния приемлемой чистоты обработкой доломитов минеральными кислотами при комнатной температуре.

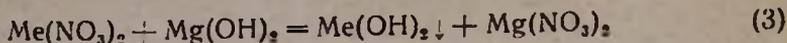
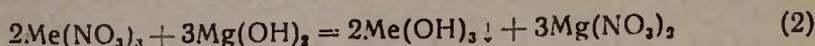
Использованный нами илжеванский доломит имеет следующий состав (в %): MgO — 18,69; CaO — 31,36; R₂O₃ (в основном Fe₂O₃) — 3,75; SiO₂ — 1,30; п.п.п. — 44,71; H₂O — 0,71.

Разложение доломита азотной кислотой можно выразить суммарным уравнением:



Реакция экзотермична и протекает практически количественно. Если сохраняется стехиометрическое соотношение исходных веществ, то основные составные части доломита — кальций и магний полностью переходят в раствор в виде растворимых солей. В раствор в виде азотнокислых солей переходят также полуторные и другие окислы. Последующее отделение трехвалентных и других ионов осуществляется с помощью прокаленного магнезита севанского месторождения, имевшего состав в сыром виде: MgO 43,33; CaO 0,15; SiO₂ 3,16; п.п.п. 52,34; а обожженный при 750°: MgO 93,10; CaO 0,35; SiO₂ 6,72 и п.п.п. 0,57%.

Окись магния в водном растворе постепенно переходит в гидроокись, которая при обычных температурах с достаточной скоростью реагирует с упомянутыми трехвалентными ионами, образуя Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Mn(OH)₂ и т. д.

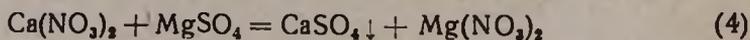


Это взаимодействие обусловлено большой разницей произведений растворимости гидроокиси магния, с одной стороны, и гидроокисей ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} — с другой.

Азотная кислота для переработки доломита прибавлялась в стехиометрических количествах (см. уравнение 1), так что после взаимодействия рН маточного раствора равнялся 6,4—6,6. После обработки обожженным магнезитом маточник в основном освобождается от загрязняющих и мешающих ионов.

Обработка сырого доломита азотной кислотой осуществлялась следующим образом: к хорошо измельченной (пропущенной через сито 900 отв/см²) породе добавлялась азотная кислота. После тщательного перемешивания смеси и оставления ее на сутки получался прозрачный раствор без заметного количества осадка, который можно даже не фильтровать. Измеряя рН раствора и учитывая состав исходного доломита и магнезита, можно вычислить необходимое количество магнезита, которое должно осадить в маточном растворе трехвалентные ионы в виде гидроокисей. Для интенсификации последнего процесса температуру маточного раствора поднимали до 50—60°. В этих условиях реакция практически заканчивалась в течение 3 часов. После отделения осажденных гидроокисей фильтрованием основными компонентами маточного раствора оставались азотнокислые кальций и магний.

В иджеванском доломите количество Ca^{2+} больше, чем Mg^{2+} . Для удаления Ca^{2+} маточный раствор обрабатывался концентрированным раствором стехиометрического количества сульфата магния; при этом Ca^{2+} осаждался в виде нерастворимого в воде сульфата кальция, а Mg^{2+} переходил в раствор в виде нитрата:



Необходимый для обработки маточного раствора сульфат магния можно получить обработкой доломита гипсом и углекислым газом [2] или серной кислотой [4]. При комнатной температуре выделение сульфата кальция практически заканчивается в течение 18—20 часов, а при 60° скорость выделения увеличивается почти в 3 раза.

Сульфат кальция после выделения и высушивания при 150° до постоянного веса имел следующий состав: CaO — 37,25; MgO — 0,96; R_2O_3 — 0,10; SiO_2 — 0,23; H_2O — 7,77; п.п.п. 53,45; теоретический состав $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: CaO 38,64; H_2O — 6,12; п.п.п. 55,11.

Приблизительно в той же последовательности была выявлена связь между химическим составом маточного раствора и концентрацией азотной кислоты. Особое внимание было уделено установлению оптимальной концентрации азотной кислоты для обработки доломита. Соответствующие данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

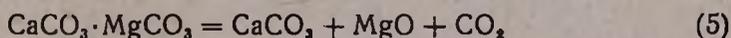
Зависимость выхода MgO от концентрации азотной кислоты

Концентрация в %	Отношение коли- чества обожжен. магнезита к весу доломита	Расход MgSO ₄ по отношению к весу доломита в %	Теоретическое количество Mg ²⁺ в г/л в растворе				Фактическое к-во MgO в г/л	Выход MgO в %
			из до- ломита	из маг- незита	прибав- лено	суммар- ное к-во в г/л		
2,34	0,17	144,81	2,45	0,03	3,11	5,59	2,82	50,44
5,39	0,26	144,19	5,11	0,07	6,49	11,67	8,02	68,72
8,22	0,29	144,81	7,69	0,11	9,73	17,51	14,68	83,83
14,36	0,17	151,64	13,02	0,11	17,30	30,43	26,63	97,37
20,96	0,38	136,78	18,51	0,38	22,24	41,11	35,18	85,57

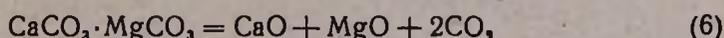
Из данных таблицы 1 видно, что максимальный выход MgO обеспечивается при обработке доломита 14%-ной азотной кислотой. При изменении концентрации кислоты довольно закономерно изменяется процентный состав всех ионов в растворе.

Выделение окиси и гидроокиси магния из раствора, полученного при азотнокислой обработке доломита. Имеются сведения о возможности выделения из маточного раствора гидроокиси магния обработкой раствора суспензией гидроокиси кальция [5]. Для полного осаждения гидроокиси магния мы использовали обожженный доломит, применение которого заметно повышает фактический выход гидроокиси магния за счет магния, содержащегося в доломите.

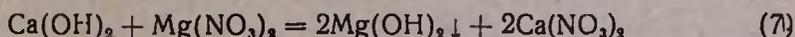
Процессы, происходящие при обжиге доломита, сложны; для каждой температуры характерен один, преобладающий процесс. Если обжиг ведется при 700—750°, протекает преимущественно реакция:



Приблизительно при 1000—1050° с приемлемой скоростью осуществляется полное разложение доломита, вследствие чего получают окиси основных компонентов доломита:



В первой стадии взаимодействия маточного раствора с обожженным доломитом окиси магния и кальция превращаются в гидроокиси; гидрат окиси кальция образует с нитратом магния труднорастворимую гидроокись магния, одновременно увеличивая в эквивалентном количестве концентрацию нитрата кальция:



Последняя реакция при обычных температурах протекает сравнительно медленно. Для ускорения процесса необходимо маточный раствор после добавления обожженного доломита нагреть до 80° и

интенсивно перемешивать. При этом взаимодействие практически заканчивается в течение 2–2,5 часов. Во избежание потерь продукта реакции необходимо дать остыть раствору до комнатной температуры, после чего фильтрованием отделить гидрат окиси магния. Последний прокаливанием при 400–500° превращается в окись магния.

Количество подаваемого в раствор обожженного доломита, рассчитанное по уравнению (7), уточнялось эмпирическим путем.

Таблица 2

Химический состав продуктов, полученных азотнокислой обработкой доломита

Соотношение количества обожженного доломита к сырому в %	Состав раствора в г/л				Состав осадка в %				
	Mg	Ca	R	SI	Mg	Ca	R ₂ O ₃	SiO ₂	п.п.п
23,34	0,06	4,57	0,00	0,00	68,74	0,32	0,09	0,08	32,90

Из данных таблицы 2 видно, что при 23%-ном отношении обожженного и сырого доломита обеспечивается сравнительно высокая чистота продуктов.

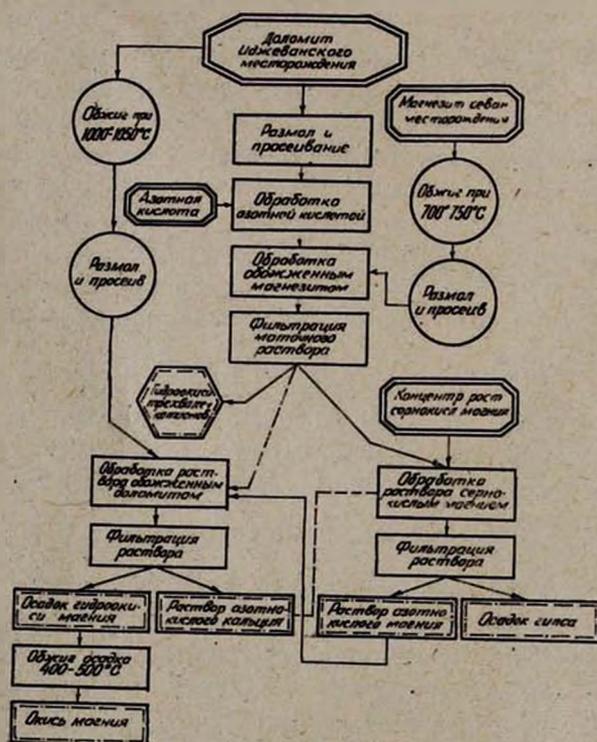
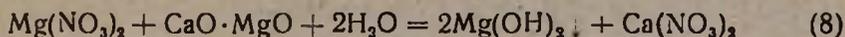


Рис. 1. Схема азотнокислой переработки доломита.

Таким образом, из маточного раствора магний выделяется в виде гидроокиси, одновременно увеличивая в растворе эквивалентное ко-

личество кальция, который находится в растворе в виде нитрата и является ценным азотным удобрением; его можно использовать как в жидком виде, так и после выпаривания в виде кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Этот путь не исключает также возвращения богатого нитратом кальция раствора в цикл обработки. Его можно звести во взаимодействие с концентрированным раствором сульфата магния и получить нитрат магния. При этом ион кальция отделяется в виде сульфата.

Возможен и другой путь обработки: после очистки маточного раствора от трехвалентных ионов к раствору добавить концентрированный раствор сульфата магния. Фильтрованием отделить сульфат кальция, а богатый нитратом магния раствор обработать обожженным доломитом



полученный осадок отделить и прокаливанием получить окись магния, а нитрат кальция вновь использовать указанным выше путем. На основании полученных данных количество исходных веществ для получения 1000 кг нитрата магния выражается в следующих цифрах: доломита 493,1, сульфата магния 740,76, магнезита 1,0 и азотной кислоты 924,72 кг; получается также 364,45 кг синтетического гипса.

В ы в о д ы

Изучены условия и продукты обработки иджеванского доломита азотной кислотой. Предложена технологическая схема обработки доломита 14%-ной азотной кислотой с получением окиси магния и некоторых побочных продуктов.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 18 VII 1964

Մ. Վ. Դարբինյան, Գ. Ս. Ջրյան և Լ. Ս. Սելեուհովա

ԱՎԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԱԶՈՏԱԹՅՎԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԴՈԼՈՄԻՏԻՑ

Ա մ փ ն փ ու մ

Ազոտական թթվով իջևանի դոլոմիտի մշակման ուսումնասիրութունները ցույց տվեցին, որ լուծույթից կալիումի և եռավալենտ ալլ իոնների հեռացումը ձեռնառու եղանակով կարելի է իրականացնել դոլոմիտին ալեկացնելով Աևանի հանքավայրի կիզած մագնեզիտի և ծծմբական թթվով դոլոմիտի մշակումից ստացված մագնեզիումի սուլֆատի որոշակի քանակությամբ լուծույթ:

Յուլյոս է տրված, որ Իջևանի դոլոմիտի թթվային մշակման համար օգտագործված 14⁰Վ-անոց ազոտական թթուն ապահովում է մագնեզիումի նիտրատի առավել բարձր ելք և մաքրություն:

Ազոտաթթվական մշակումով ստացված լուծույթից մագնեզիումի իոնը հիդրօքսիդի ձևով անջատելու համար օգտագործվել է նույն տեղանքի կիրված դոլոմիտը: Որոշված է կիրված դոլոմիտի այն քանակությունը, որն ապահովում է մագնեզիումի հիդրօքսիդի առավել բարձր ելքը և ընդունելի մաքրությունը: Առաջարկված է համապատասխան տեխնոլոգիական սխեմա (գծագիր 1), որն ապահովում է նաև մի շարք այլ միացությունների ստացումը բարձր ելքով և ընդունելի մաքրությամբ:

Տվյալների հիման վրա հաշված են հազար կիլոգրամ մագնեզիումի նիտրատ ստանալու համար ծախսվելիք ելանյութերի քանակությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Գ. Շեյքյան, Բ. Մ. Սոսոյան, *Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 8* 41 (1946); *Изв. АН АрмССР, ХИ 13, 13* (1960); Մ. Վ. Դարբինյան, Բ. Մ. Սոսոյան, *Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 4, 19* (1945).
2. В. В. Шеляпин, *Магнезимальный цемент*, Госстройиздат, Москва, 1933.
3. Մ. Վ. Դարբինյան, *Докт. диссертация*. Ереван, 1952.
4. Գ. Ս. Կոչար, *Научно-технический сборник ГНТК АрмССР. Химия и хим. технология 3, 23* (1962).
5. Патент США 2912306 (РЖХ 1, 1 К 70 (1961)).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124 + 547.861.3.

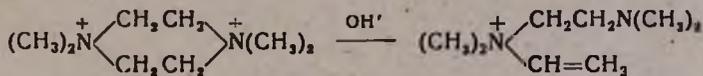
А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян

Исследования в области аминов и
 аммониевых соединений

XXIX. Щелочное расщепление солей пиперазиния, содержащих группу
 аллильного типа

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с заместителем аллильного типа группу, которая при взаимодействии с водной щелочью может перейти в α, β -непредельную группу, расщепляются с образованием карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1, 2].

Аналогичную картину следовало ожидать и в случае солей пиперазиния, содержащих группы аллильного типа. В пользу этого говорили и литературные данные [3], согласно которым при щелочном расщеплении дигалоидметилатов N,N'-диметилпиперазина образуются тетраметилэтилендиамин и ацетилен, что свидетельствует о промежуточном образовании аммониевой соли, содержащей винильную группу:

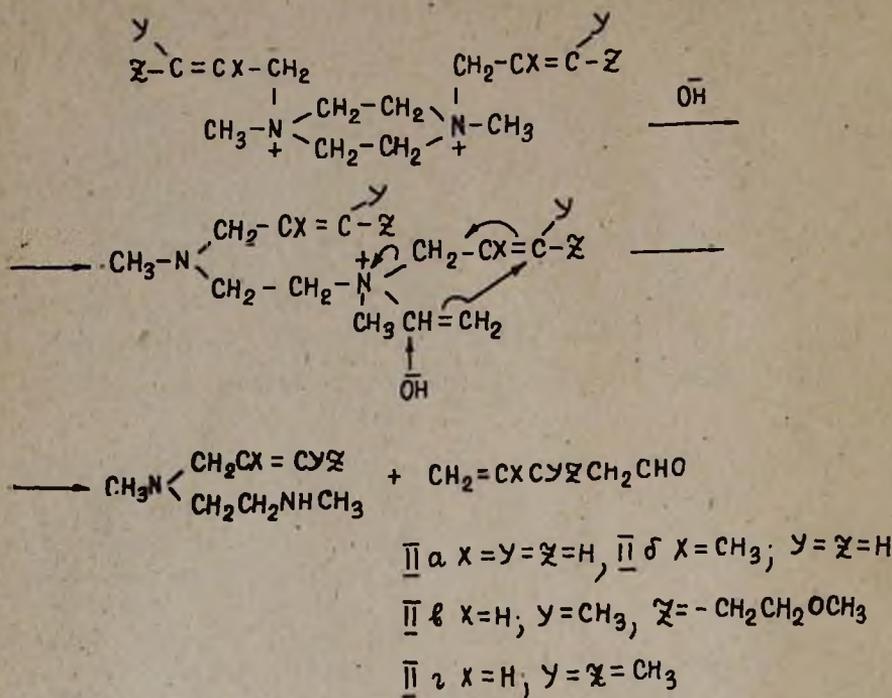


Взаимодействием N,N'-диметилпиперазина с галогенидами аллильного типа нами получен ряд пиперазиниевых солей (II), которые подвергнуты воднощелочному расщеплению. Во всех случаях получены продукты реакции перегруппировки — расщепления согласно схеме (см. схему).

Ни в одном случае не наблюдалось выделения ацетилена. Полученные результаты приведены в таблице. Как видно из данных, в случае солей (IIв) и (IIг) перегруппировка-расщепление сопровождается параллельно протекающей реакцией гофмановского отщепления 1,3-диена с образованием N,N'-диметилпиперазина.

Высокие выходы продуктов перегруппировки-расщепления в случае солей (IIа) и (IIб) свидетельствуют о том, что первая стадия взаимодействия этих солей с водной щелочью протекает почти исключительно с образованием моноаммониевой соли, содержащей винильную группу.

Отсутствие ацетилена в продуктах реакции говорит о том, что вовлечение образовавшейся винильной группы в реакцию перегруппировки-расщепления протекает несравненно легче, чем отщепление



Схема

ацетилену за счет этой группы. Вместе с тем это говорит и о том, что образование ацетилену при щелочном расщеплении дибромметилата N,N'-диметилпиперазина не одностадийный процесс.

Реакция воднощелочного расщепления солей типа (II) может быть использована в препаративной химии для получения вторично-третичных этилендиаминов.

Экспериментальная часть

Расщепление дичетвертичных аммониевых солей диметилпиперазина. Смесь испытуемых солей с трехкратным количеством 25% водного раствора едкого кали нагревалась на масляной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона извлекался неаминный продукт реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. Образования газообразных продуктов не наблюдалось.

Расщепление дибромметилата N,N'-диаллилпиперазина (IIa). Из 30,7 г (0,0862 моля) соли (IIa) получено 10,0 г (0,0781 моля, 90,6%) N-метил-N'-метилаллилэтилендиамина с т. кип. 154—155,5°/680 мм; d_4^{20} 0,8187; n_D^{20} 1,4432. Найдено %: С 65,7; Н 12,9; N 21,65. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено %: С 65,6; Н 12,5; N 21,87.

Пикрат, т. пл. 156—157°.

В качестве неаминного продукта найдено: 0,47 г (6,3%) карбонильного соединения, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 118—119° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном пентен-4-оля, и 2,8 г (43,3%) продукта кротоновой конденсации пентен-4-оля с т. кип. 91—94°/12 мм; d_4^{20} 1,4828. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 100—111°, не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [2].

Расщепление дихлорметилата N,N'-диметилпиперазина (IIб). Из 26,8 г (0,0908 моля) соли (IIб) получено 9,6 г (74,4%) N-метил-N'-метил-N'-металлилэтилендиамина с т. кип. 84—86°/45 мм; d_4^{20} 0,8187; n_D^{20} 1,4440. Найдено %: С 67,07; Н 12,75; N 19,56. $C_8H_{18}N_2$. Вычислено %: С 67,6; Н 12,67; N 19,71.

Пикрат, т. пл. 159—160°.

Из неаминных продуктов найдено 0,5 г (5,1%) 4-метилпентен-4-оля; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 87—88°, и 4,8 г (59,2%) продукта кротоновой конденсации 4-метилпентен-4-оля с т. кип. 105—108°/9 мм; d_4^{20} 0,8654; n_D^{20} 1,4825. Найдено %: С 79,1; Н 10,31. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: С 80,8; Н 10,1. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 147,5—148°. Найдено %: С 60,9; Н 6,17; N 15,16. $C_{13}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: С 60,3; Н 6,14; N 15,6.

Расщепление дихлорметилата N,N'-ди-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-пиперазина (IIв). Из 37,6 г (0,0914 моля) соли (IIв) получено 3,4 г (32,6%) N,N'-диметилпиперазина, *пикрат*, т. пл. 275°, не дает депрессию с известным образцом, и 10 г (54,6%) N-метил-N'-метил-N'-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-этилендиамина с т. кип. 151—153°/40 мм; d_4^{20} 0,8851, n_D^{20} 1,4630. Найдено %: С 65,9; Н 12,25; N 14,40. $C_{11}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 66,0; Н 12,0; N 14,0.

Пикрат, т. пл. 117—118°.

Из неаминных продуктов найдено 3,3 г (32,2%) 3-метил-5-метоксипентадиена-1,3 [4] с т. кип. 131—133°/680 мм; n_D^{20} 1,4620 и 8,0 г (56%) 3-метил-3- β -метоксиэтилпентен-4-оля с т. кип. 117—120°/30 мм; n_D^{20} 1,4470. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 116—117°, не дает депрессии в смеси с известным образцом [2].

Расщепление дихлорметилата N,N'-ди-(γ,γ -диметилаллил)-пиперазина (IIг). Из 32,3 г (0,1 моля) соли (IIг) получено 7,85 г (68,8%) N,N'-диметилпиперазина, *пикрат*, т. пл. 275°, не дает депрессии в смеси с известным образцом, и 2,8 г (18%) N-метил-N'-метил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-этилендиамина с т. кип. 120—122°/82 мм; d_4^{20} 0,8401; n_D^{20} 1,4558. Найдено %: С 68,89; Н 12,9; N 18,52. $C_9H_{20}N_2$. Вычислено %: С 69,2; Н 12,8; N 17,9.

Пикрат, т. пл. 155—156° (водный спирт).

Из неаминных продуктов найдены изопрен и 2,0 г (17,8%) 3,3-диметилпентен-4-оля с т. кип. 128—130°/680 мм. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 110°, не дает депрессии в смеси с известным образцом [2].

В ы в о д ы

Воднощелочное расщепление солей пиперазиния протекает ступенчато через стадию моноаммониевой соли, содержащей винильную группу.

Показано, что при наличии у азота групп аллильного типа воднощелочное расщепление солей пиперазиния приводит к образованию продуктов реакции перегруппировки-расщепления: альдегида и вторично-третичного этилендиамина.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 III 1964

Յ. Թ. Քարայան, Մ. Հ. Իճճիկյան և Հ. Բ. Բաղդասարյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIX. Ալիլ խումբ պարունակող պլպերագինիումի աղերի ճիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ալիլային տիպի և ռեակցիայի ընթացքում α, β -չհագեցած կապ առաջացնելու ընդունակ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը հիմքի ջրային լուծույթի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման:

Նման պատկեր պետք էր սպասել նաև ալիլային տիպի խմբեր պարունակող պլպերագինիումի աղերի և ջրային հիմքի փոխազդման ժամանակ: Ըստ գրական տվյալների, N, N' -դիմեթիլպլպերագինի դիհալոգենմեթիլատները ջրային հիմքով ճեղքելիս առաջացնում են տետրամեթիլէթիլենդիամին և ացետիլեն: Ացետիլենի առաջացումը կարելի է պատկերացնել որպես ռեակցիայի աստիճանական ընթացք՝ վինիլային խումբ պարունակող միջանկյալ չորրորդային ամոնիումային աղի առաջացման և նրա հետագա ճեղքման, և կամ երկչորրորդային ամոնիումային աղի ոչ աստիճանական ճեղքման սրբյունը:

Այդ հարցը պարզելու նպատակով մենք սինթեզել ենք IIa—Г աղերը և ուսումնասիրել նրանց ջրահիմնային ճեղքման պրոդոկտները: Ցույց է տրված (տես աղյուսակը), որ նշված աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, առաջացնելով համապատասխան պրոդոկտներ. ացետիլեն չի հալոնաբերված: IIb—Г աղերը վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի հետ մեկտեղ ենթարկվում են նաև հոֆմանյան ճեղքման: Առաջարկված է երկրորդային-երրորդային խումբ 1,2-դիամինների ստացման պրիպարատիվ եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР 36, 95 (1963); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ 34, 411 (1964).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ 34, 416 (1964).
3. L. Knorr, Ber. 37, 3507 (1904); O. Hromatka, C. Skopalik, Monatsh. 83, 38 (1952).
4. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961).

УДК 541.124 + 547.333.4

А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Ж. Г. Гегелян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXX. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей,
содержащих метоксильный заместитель

Нами показано, что введение метоксильного заместителя в δ -положение бутин-2-ильной группы четвертичной аммониевой соли затрудняет ее отщепление [1]. Так, например, было показано, что 4-метоксибутин-2-ильная группа отщепляется труднее 5-метоксипентин-2-ильной и бутин-2-ильной групп.

С целью установления места 4-метоксибутин-2-ильной группы в ряду относительной легкости отщепления групп нами подвергнуты воднощелочному расщеплению хлористый диметил-(бутен-2-ил)-(4-метоксибутин-2-ил)-аммоний (I) и хлористый диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(4-метоксибутин-2-ил)-аммоний (II). Кроме того, с целью выяснения влияния метоксильной группы, находящейся в δ -положении бутен-2-ильной и β -положении этильной группы, на реакцию расщепления нами синтезированы и подвергнуты воднощелочному расщеплению четвертичные аммониевые соли (III—VIII), содержащие эти группы. Строение аммониевых солей и результаты расщепления приведены в таблице. Как видно из нее, при расщеплении солей (I) и (II) получают продукты отщепления за счет обеих β, γ -непредельных групп с некоторым преобладанием продукта отщепления 4-метоксибутин-2-ильной группы. При расщеплении названных солей наряду с продуктами отщепления были получены продукты реакции перегруппировки-расщепления — диметиламин и соответствующие альдегиды.

На основании полученных ранее данных об отсутствии реакции перегруппировки-расщепления у хлористых солей диалкилдибутен-2-ил- и диалкилди-(3-метилбутен-2-ил)-аммония [2] и способности тройной связи к изомеризации [3] можно считать, что перегруппировка-расщепление имеет место за счет изомеризации группы с метоксильным заместителем. Расщепление солей (I) и (II) можно изобразить схемой 1:

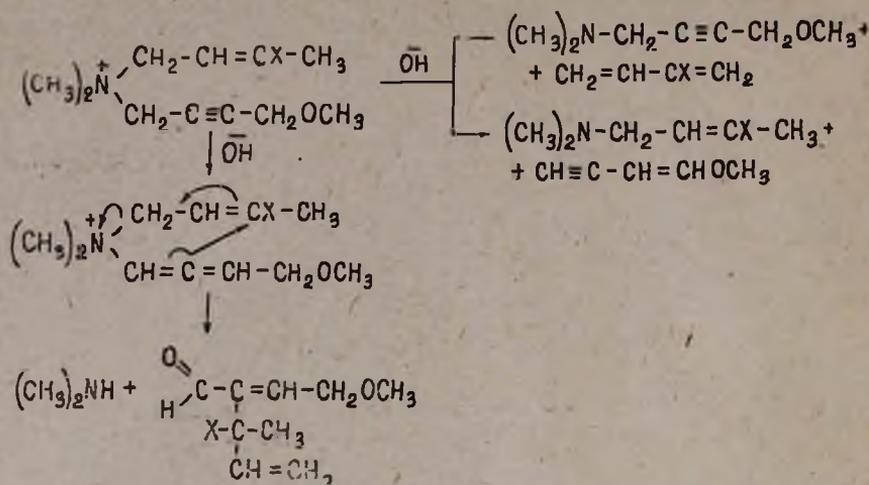
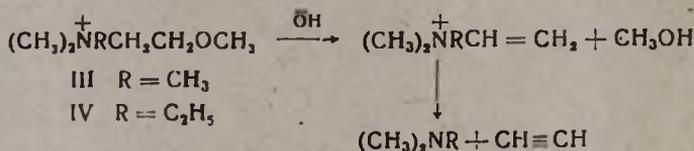


Схема 1.

Щелочное расщепление бромистых солей триметил-2-метоксиэтиламмония (III) и диметилэтил-2-метоксиэтиламмония (IV) приводит к образованию, наряду с другими продуктами отщепления, ацетилена. Образование его можно представить протекающим через стадию образования четвертичной аммониевой соли с винильной группой [4]:



Щелочное расщепление бромистого триметил-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (V) приводит к отщеплению триметиламина с образованием 1-метоксибутадиена-1,3.

Как видно из таблицы, при расщеплении хлористого диметил-(2-метоксиэтил)-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (VI) образуется только продукт отщепления 4-метоксибутен-2-ильной группы—1-метоксибутадиен-1,3.

Такое протекание реакции расщепления находится в соответствии с полученными ранее в нашей лаборатории данными по щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей, в которых одна из сравниваемых групп является винилом другой [5], и может быть объяснено тем, что в β -метоксиэтильной группе отщепляющийся атом водорода активирован только α -метоксильной группой и β -аммониевым ионом, в 4-метоксибутен-2-ильной же группе к действию аналогично расположенной метоксильной группы и аммониевого иона (передаваемого через двойную связь) прибавляется активирующее влияние самой двойной связи.

При щелочном расщеплении хлористого диметилбутен-2-ил-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (VII) были получены продукты отщепления за счет обеих β,γ -непредельных групп примерно в равных количествах; это говорит о том, что метоксильная группа, находящаяся в δ -положении группы с β,γ -двойной связью, не оказывает существенного влияния на ее отщепление. При расщеплении названной соли наряду с продуктами отщепления были получены также продукты реакции перегруппировки-расщепления: диметиламин и соответствующий альдегид с выходами 33 и 36% соответственно. Расщепление соли (VII) можно представить протекающим по схеме 2:

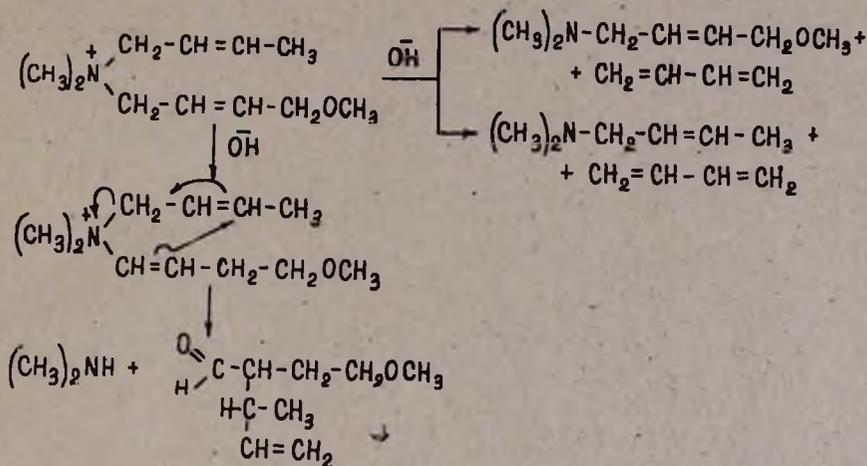
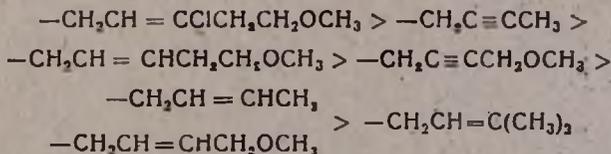


Схема 2.

Как видно из таблицы, при расщеплении хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(5-метоксипентен-2-ил)-аммония (VIII) также имеет место, правда в незначительном количестве, образование продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

На основании полученных данных группы с δ -метоксильным заместителем могут быть внесены в составленный нами ранее ряд относительной легкости отщепления групп [6] следующим образом:



Экспериментальная часть

1-Диметиламино-4-метоксибутен-2. В раствор 29,5 г хлористоводородной соли 1-диметиламино-4-метоксибутина-2 в 200 мл этилового спирта пропущен водород (в присутствии катализатора Pd на асбесте) до поглощения 4,8 л. Из хлористоводородной соли подщелачиванием выделен амин. Получено 19 г (82,5%) 1-диметиламино-4-метоксибутена-2, т. кип. 69—70°/38 мм; d_4^{20} 0,8511; n_D^{20} 1,4350. MR_D

Взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих метоксильный заместитель, с водной щелочью

Исходная четвертичная аммониевая соль	Ионный галогид в %		Т. реакции в °С	Продукты расщепления	Выход в %	Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов	Т. пл. пикратов (пикролонов) аминов
	найдено	вычислено					
1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{I} \end{array}$	16,61	16,32	105–110	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOCH}_3$ $\text{ONCC}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ и смола	4 19 60 — 14 7		112–113 151* 157
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{II} \end{array}$	15,68	15,33	105–110	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOCH}_3$ $\text{ONCC}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ и смола	9 18 34 — 6 28	161–162	112–113 102–103 157
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{Br}^- \\ \text{III} \end{array}$	40,24	40,40	135–150	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $[\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	94 35 45		216 145–146

1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{IV} \end{array}$	37,49	37,73	115-135	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \text{CH}\equiv\text{CH} \\ \text{[CH}_2=\text{CHOCH}_3] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \end{array}$	45 40 84 15	145-146	(150-151) 195
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{Br}^- \\ \text{V} \end{array}$	35,81	35,71	100-105	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \end{array}$	95 70		216
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{VI} \end{array}$	15,22	15,88	110-115	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NH} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	77 75 23 21 33 21 20 36		(150-151) 151* 68-69 157
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{VII} \end{array}$	16,00	16,26	100-105	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	21 20 36		
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{VIII} \end{array}$	12,37	12,47	100-105	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NH} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	71 11 73 5	70-72	68-69 157

* Температура плавления йодметилата.

найдено 39,55; вычислено 39,65. Найдено %: N 10,83. $C_7H_{13}NO$. Вычислено %: N 10,85.

Пикрат, т. пл. 68—69°.

ИК-спектр свидетельствует о наличии двойной связи (3071 см^{-1}).

Общая методика расщепления. Смесь испытуемых солей с двухкратным количеством 25%-ного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона извлекался неаминный продукт реакции. Растворимые в воде альдегиды осаждались из воды, отогнанной из солянокислого раствора, в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины. Титрацией определялось общее количество аминов; в отогнанном эфире титровались диметиламин и триметиламин. Идентификация аминов проводилась определением температур плавления пикратов и проб смешения их с известными образцами. Газообразные продукты собирались в газометре.

Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутин-2-ил)-(3-метилбутен-2-ил)-аммония (II). Из 23,4 г (0,1 моля) соли (II) получено 0,081 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,03355 моля (33,5%) диметиламина. *Пикрат* плавится при 157° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина.

Выделено 2 г (17,6%) амина с т. кип. 116—120/680 мм и т. пл. пикрата 102—103°, не давшего депрессии в смеси с пикратом диметил- γ,γ -диметилалиламина [8], и 1,1 г (9%) амина с т. кип. 63—65°/25 мм и т. пл. пикрата 112—113°, не давшего депрессии в смеси с пикратом 1-диметиламино-4-метоксибутина-2 [9]. Из неаминных продуктов выделено: 0,5 г (6%) 4-метоксибутен-3-ина-1, т. кип. 105—107°/680 мм; d_4^{20} 0,9314; n_D^{20} 1,4800. Из него получен 2,4-динитрофенилгидразон тетролового альдегида, т. пл. 131—132°. Найдено %: C 48,00; H 3,08; N 22,22. $C_{10}H_7N_4O_4$. Вычислено %: C 48,38; H 3,22; N 22,58. Получено также 4,7 г (28%) 2-(β -метоксиэтилиден)-3,3-диметилпентен-4-оля, т. кип. 87—88°/8 мм; d_4^{20} 0,9772; n_D^{20} 1,4650. Найдено %: C 70,93; H 8,81. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,42; H 9,52.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 161—162°.

ИК-спектр свидетельствует о наличии незамещенной винильной группы (3080 см^{-1}), сопряженной карбонильной группы (1703 см^{-1}) и эфирной группы ($1114, 1163, 1132\text{ см}^{-1}$).

Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутин-2-ил)-(бутен-2-ил)-аммония (I). Из 18,7 г (0,086 моля) соли (I) получено 0,0743 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,0514 моля диметиламина. Выделено 1,6 г (18,8%) амина с т. кип. 92—95°/680 мм и т. пл. йодметилата 151°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с йодметилатом 1-диметиламинобутена-2 [7], и 0,4 г (3,7%) 1-диметиламино-4-метоксибутина-2.

Воднощелочное расщепление дичетвертичных солей пиперазина

Исходная дичетвертичная соль	Продукты расщепления	Выход в %	Т. кип. в °С, мм	Т. пл. 2,4-динитро- фенилгид- рилона	Т. пл. дикрата в °С
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ Br Br IIa	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CCHO}$	6,3 43,3	91—94,2	118—119 110—111	
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	80,6	154—155,5/680		156—157
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ Cl Cl IIb	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CCHO}$	5,1 59,3	105—108,9	87—88 147,5—148	
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	74,4	84—86/45		159—160
$(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)$ Cl Cl IIв	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CHO}$	32,2 56	131—133/680 117—120,30	116—117	
	$\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\text{NCH}_3$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}$ $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$	32,6 54,6	54—57,52 151—153,40		275 117—118
$((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ Cl Cl III	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	17,8	128—130/680 32—33/680	110	
	$\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\text{NCH}_3$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	68,8 18	58—61,72 120—122/82		275 155—156

Из неаминных продуктов выделено: 1 г (14,3%) 4-метоксибутен-3-ина-1 и 1 г (7,5%) 2-(β -метоксиэтилиден)-3-метилпентен-4-оля, т. кип. 70—72/20 мм; d_4^{20} 0,1057; n_D^{20} 1,4720. Найдено %: С 70,00; Н 9,90. $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: С 70,12; Н 9,08.

Расщепление бромистого триметил-2-метоксиэтиламмония (III). Из 6,3 г (0,0318 моля) соли (III) получено 0,03 моля (94,3%) триметиламина. Пикрат плавится при 216° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Из неаминных продуктов выделено 3,2 г (45%) 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 145—146°, не давшего депрессии в смеси с динитрофенилгидразоном ацетальдегида. В газометре обнаружено 350 мл (0,011 моля, 34,6%) ацетилен (красный осадок с раствором Илосвая).

Расщепление бромистого диметилэтил-2-метоксиэтиламмония (IV). Из 10,6 г (0,05 моля) соли (IV) получено 0,042 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,0197 моля (39,4%) диметилэтиламина. Пикрат, т. пл. 195°, не дает депрессии в смеси с известным образцом.

Выделено 2,3 г (44,6%) диметил-2-метоксиэтиламина [10], т. кип. 97—98°, n_D^{20} 1,4000; пикролонат, т. пл. 150—151°.

Из неаминных продуктов выделено 1,7 г (15%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида.

В газометре обнаружено 948 мл (0,042 моля, 84%) газа (смесь этилена и ацетилен); с раствором Илосвая дает красный осадок.

Расщепление бромистого триметил-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (V). Из 8,5 г (0,038 моля) соли (V) получено 0,03588 моля (95%) триметиламина. Из неаминных продуктов выделено 2,2 г (70%) 1-метоксибутадиена-1,3 [11] с т. кип. 85—87°/680 мм; d_4^{20} 0,8339; n_D^{20} 1,4650. Найдено %: С 71,60; Н 9,35. C_5H_8O . Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

Из 1-метоксибутадиена-1,3 получен 2,4-динитрофенилгидразон кротонового альдегида, т. пл. 190°; не дает депрессии в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(2-метоксиэтил)-аммония (VI). Из 6,7 г (0,03 моля) соли (VI) получено 0,0231 моля (77%) диметил-2-метоксиэтиламина. Из неаминных продуктов выделено 1,9 г (75%) 1-метоксибутадиена-1,3.

Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(бутен-2-ил)-аммония (VII). Из 19,6 г (0,089 моля) соли (VII) получено 0,081 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,0292 моля (32,8%) диметиламина. Выделено 2 г (22,7%) 1-диметиламинобутена-2 и 2,4 г (20,8%) 1-диметиламино-4-метоксибутена-2 с т. кип. 65—66°/30 мм и т. пл. пикрата 68—69°, не давшего депрессии в смеси с известным образцом. Из неаминных продуктов выделено 1,5 г (20,6%) 1-метоксибутадиена-1,3 и 5 г (36%) 2-(β -метоксиэтил)-3-метилпентен-4 оля с т. кип. 84—85°/10 мм; d_4^{20} 0,9184; n_D^{20} 1,4420. Найдено %: С 68,60; Н 10,10. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,25.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 87—88°.

ИК-спектр свидетельствует о наличии незамещенной винильной (3075 см^{-1}), карбонильной ($1708, 1727 \text{ см}^{-1}$) и эфирной ($1111, 1174 \text{ см}^{-1}$) групп.

Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(5-метоксипентен-2-ил)-аммония (VIII). Из $18,3 \text{ г}$ ($0,069$ моля) соли (VIII) получено $0,069$ моля амина. В отогнанном эфире найдено $0,00735$ моля ($10,6\%$) диметиламина. Выделено $6,3 \text{ г}$ ($70,6\%$) 1-диметиламино-4-метоксибутена-2.

Из неаминных продуктов выделено 5 г ($73,4\%$) 5-метоксипентадиена-1,3 [1], т. кип. $107-108^\circ/680 \text{ мм}$; $d_4^{20} 0,8227$; $n_D^{20} 1,4482$; $0,6 \text{ г}$ (5%) 2,3-ди-(β -метоксиэтил)-пентен-4-оля; т. кип. $125-126^\circ/52 \text{ мм}$; $d_4^{20} 0,9729$; $n_D^{20} 1,4515$. Найдено %: С $66,36$; Н $9,77$. $C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено %: С $66,00$; Н $10,00$.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $70-72^\circ$.

В ы в о д ы

Показано отсутствие заметной разницы в легкости отщепления бутен-2-ильной и 4-метоксибутен-2-ильной групп при щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих эти группы.

Показано, что метоксильная группа, находящаяся в δ -положении β, γ -непредельной группы четвертичной аммониевой соли, облегчает изомеризацию непредельной связи в α, β -положение.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

Ս. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան և Ճ. Գ. Գեղեյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱԿՈՒԽՄ

XXX. Մեթօքսի տեղակալիչ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի
հիմնային եեղքումը

Ա մ փ ո վ ու մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ չորրորդային ամոնիումային աղի բուտին-2-իլ խմբի δ -դիրքում մեթօքսի տեղակալիչի առկայությունը դժվարացնում է այդ խմբի պոկումը հիմքի ջրային լուծույթի հետ փոխազդվելիս:

Նպաստակ ունենալով որոշել 4-մեթօքսիբուտին-2-իլ խմբի տեղը նախկինում մեր տված պոկման համեմատական դյուրինություն շարքում, մենք ջրահիմնային ճեղքման ենք ենթարկել I և II աղերը:

Նշված աղերի և հիմքի ջրային լուծույթի փոխազդման արդյունքում պոկման պրոդուկտների հետ մեկտեղ ստացվում են նաև վերախմբավորման-ճեղքման ունակցիալի արդյունք հանդիսացող պրոդուկտներ:

Վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող պրո-դուկտների ստացվել են նաև 4-մեթօքսիբուտին-2-իլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ճեղքման ժամանակ (VI—VIII աղերը): Այսպիսի պրոդուկտների ստացումը հնարավորություն է տալիս հանգելու այն եղրակացություն, որ չորրորդային ամոնիումային աղի ֆլ-չհագեցած խմբի 2,3-դիրքում գտնվող մեթօքսի տեղակալիչը հեշտացնում է չհագեցած կապի 2,3-դիրքի իզոմերանալը:

Ցույց է արված նաև, որ 3-մեթօքսիէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի (III և IV) հիմնային ճեղքման արդյունքում ստացվում է ացետիլեն, որը, ըստ երևույթին, արդյունք է ունակցիայի միջանկյալ պրո-դուկտ հանդիսացող վինիլային խումբ պարունակող չորրորդային աղի հե-տագա ճեղքման:

VII աղի ջրահիմնային ճեղքումը ցույց է տվել, որ բուտին-2-իլ և 4-մեթօքսիբուտեն-2-իլ խմբերն իրենց պոկման դուրրինությունը առանձնա-պես չեն տարրերվում միմյանցից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, ЖОХ 33, 2181 (1963).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Л. Г. Туманян, ДАН АрмССР 36, 95 (1963).
3. А. Т. Babajjan, M. H. Indjikyuan, Tetrahedron 20, 1371 (1964).
4. А. Т. Бабалян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян, Э. С. Ананян, ДАН АрмССР, 38, 209 (1962).
5. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 9, 25 (1956).
6. А. Т. Бабалян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ
7. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ЖОХ 29, 386 (1959).
8. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ 28, 1259 (1958).
9. J. P. Cuermont, Bull. soc. chim. France 1953, 386.
10. Clarke, J. Chem. Soc. 1912, 101, 1808.
11. W. Flaig, Lieb. Ann. 568, 1 (1950).

УДК 542.931 + 547.316.4

Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян и А. Н. Любимова

Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон сернокислыми растворами закиси меди

II. Взаимодействие винилацетилена с сернокислым раствором закиси меди

Ранее [1] были изложены закономерности процесса растворения винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди в зависимости от концентрации закиси меди и серной кислоты, парциального давления винилацетилена и температуры.

Было показано, что растворение винилацетилена является результатом химического взаимодействия последнего с ионами одновалентной меди, которое приводит к смещению равновесия реакции $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{Cu}$ в сторону образования ионов одновалентной меди и обеспечивает их стойкость в сернокислых средах.

При детализации вопроса химического связывания винилацетилена с купроионом важным моментом является выяснение влияния на этот процесс кислотности среды.

Установлено [2], что при взаимодействии винилацетилена с водным раствором хлористой меди и хлористого аммония винилацетилен и хлористый аммоний взаимно вытесняют друг друга из соединения с хлористой медью с одновременной ионизацией одного водородного атома винилацетилена, определяемой потенциометрическим методом по приращению концентрации ионов водорода. Явление ионизации винилацетилена в слабокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония наблюдалось также Клебанским с сотрудниками [3]. Было показано, что комплексно связанный винилацетилен ионизируется на водородный ион и сложный купровинилацетиленовый анион.

В настоящей работе исследованы условия ионизации винилацетилена, состав образующегося при этом осадка и соотношение одновалентной меди и растворенного винилацетилена с целью выяснения механизма взаимодействия винилацетилена с купроионом в сернокислых растворах.

Экспериментальная часть

Для измерения приращения концентрации водородных ионов, обусловленного ионизацией винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди, использован потенциометрический метод. Измерение рН растворов до и после пропускания винилацетилена проводилось с помощью рН-метра со стеклянным электродом. Однако применение потенциометрического метода ограничено тем, что малое приращение концентрации водородных ионов влечет за собой и малое, стремящееся к нулю изменение потенциала электрода; поэтому явление ионизации

мы показали в слабокислых растворах, где приращение концентрации водородных ионов могло быть больше исходной концентрации последних.

Для исследования были приготовлены растворы с начальной концентрацией серной кислоты от 0,005 до 0,1 н. H_2SO_4 . Опыты проводились в реакторе, содержащем 100 г раствора и 3 г Cu_2O . Расход серной кислоты на реакцию с закисью меди компенсировался добавками эквивалентного количества концентрированной серной кислоты. Винилацетилен пропусклся в реактор в течение двух часов при 20°. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Изменение концентрации водородных ионов при пропускании винилацетилена в сернокислые растворы закиси меди при 20°/680 мм

Исходный состав раствора		Связанная растворимость ВА в моль/л	рН раствора		Прирост водородных ионов в г-ион/л
H_2SO_4 в моль/л	Cu^+ г-ат./л		до пропускания ВА	после пропускания ВА	
0,005	0,42	0,262	1,90	1,26	0,0504
0,025	0,42	0,253	1,51	1,26	0,0246
0,05	0,42	0,276	1,20	1,15	0,0079
0,10	0,42	—	0,70	0,70	—

Как видно из данных таблицы, с повышением кислотности раствора при растворении винилацетилена прирост концентрации водородных ионов уменьшается. Так, в растворах с начальной кислотностью 0,005 и 0,025 н. H_2SO_4 он составляет 0,0504 и 0,0246 г-ион/л соответственно. В растворе с начальной кислотностью 0,05 н. H_2SO_4 прирост концентрации водородных ионов составляет лишь 0,0079 г-ион/л, а в растворе 0,1 н. H_2SO_4 совсем не обнаружен, хотя визуально наблюдалось образование винилацетиленида меди (по осадку) даже в растворе 0,3 н. H_2SO_4 . Это обстоятельство объясняется тем, что в данном случае приращение концентрации водородных ионов настолько незначительно по сравнению с исходной концентрацией, что не может быть отмечено.

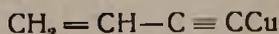
Одновременно с повышением концентрации водородных ионов в 0,005—0,05 н. растворах H_2SO_4 уменьшалось и количество образующегося желтого осадка. В растворах с концентрацией серной кислоты выше 0,3 н. появление желтого осадка не наблюдалось. По окончании опыта осадок отфильтровывался, промывался дистиллированной водой до исчезновения в фильтрате сульфат-иона и сушился в вакууме при 30—35° и давлении 10 мм рт. ст. Часть осадка растворялась в концентрированной соляной кислоте для определения процентного содержания меди йодметрическим методом [4] и проверки наличия сульфат-иона осаждением последнего 10%-ным раствором $BaCl_2$. При этом в полученном растворе одновалентная медь перево-

дидась в двухвалентную окислением пробы концентрированной азотной кислотой с последующим разложением избытка HNO_3 выпариванием раствора досуха. Анализ показал, что в осадке содержится 54% Cu и отсутствуют ионы HSO_4^- или SO_4^{2-} . Другая часть осадка сжигалась в токе кислорода для определения процентного содержания углерода, водорода и серосодержащих ионов.

Данные элементарного анализа желтого осадка: 3,629 мг вещества, %: С 38,21; Н 2,77; S 0,0; 4,930 мг вещества, %: С 38,15; Н 2,46; S 0,0; остатка 53,5.

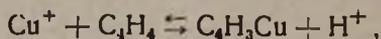
Результаты анализа также подтверждают отсутствие в осадке серосодержащих ионов. Процент остатка совпадает с количеством меди, найденным йодометрическим методом.

Совокупность данных анализа осадка, а также понижение рН раствора, обусловленное ионизацией винилацетилена, позволяют заключить, что желтый осадок является соединением $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cu}$ вероятной структуры:



Экспериментально найденный состав желтого осадка примерно совпадает с расчетным составом винилацетиленида меди: С 41,8; Н 2,62; Cu 55,5%.

Таким образом, визуальные наблюдения и данные потенциометрии свидетельствуют, что в слабокислых средах 0,005—0,3 н. H_2SO_4 между винилацетиленом и сернокислой закисью меди протекает реакция:



в результате чего образуется винилацетиленид меди, выпадающий из раствора в виде твердой фазы.

Для суждения о составе растворимых комплексов в более кислых средах

(5, 15, 25% H_2SO_4) определено соотношение винилацетилена и купроиона в сернокислых растворах в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры системы в процессе растворения винилацетилена.

Методика опытов по растворимости винилацетилена подробно изложена в [1]. Эксперименты проводились в приборе, изображенном на рисунке 1.

После окончания опыта по растворимости, длящегося примерно 1,5—2 часа, из реакционной пробирки (4) посредством крана (5) под собственным давлением системы (1000 мм рт. ст.) отбиралась проба

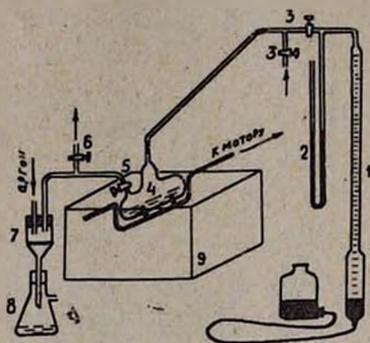


Рис. 1. Прибор для определения растворимости винилацетилена и концентрации Cu . 1 — газовая бюретка с напорной склянкой, 2 — манометр, 3 — вакуумные краны, 4 — реакционная пробирка, 5 — кран для отбора пробы, 6 — кран для продувки системы аргоном, 7 — воронка с фильтром Шотта, 8 — реакционная колба, 9 — термостат.

раствора в колбу (8), через воронку с фильтром Шотта № 2 (7) для отделения раствора от металлической меди. Во избежание окисления одновалентной меди во время отбора пробы система продувалась аргоном. Содержание одновалентной меди в 2-ат. в исследуемом растворе определялось согласно методу [4] и рассчитывалось по формуле:

$$2\text{-ат. Cu} = v \cdot F \cdot P \cdot T / HA$$

v — число мл 0,05 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, пошедшее на титрование пробы, F — фактор 0,05 н. $K_2Cr_2O_7$, H — навеска пробы, P — вес раствора, T — титр 0,05 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в пересчете на количество меди в г, равный 0,003182, A — атомный вес меди (63,64).

Опыты проводились с растворами, содержащими 5, 15, 25% H_2SO_4 и постоянное количество воды (100 г). В растворы при 20, 40 и 60° и постоянном парциальном давлении винилацетилена (1000 мм) рт. ст.) дозировалось 0,5 и 1,0 г Cu_2O . Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соотношение винилацетилена и одновалентной меди в сернокислых растворах закиси меди

H_2SO_4 в вес. %	Дозировка Cu_2O в г	20°			40°			60°		
		ВА в молях	Cu^+ в 2-ат.	моли ВА/2-ат. Cu^+	ВА в молях	Cu^+ в 2-ат.	моли ВА/2-ат. Cu^+	ВА в молях	Cu^+ в 2-ат.	моли ВА/2-ат. Cu^+
5	0,5	0,00298	0,00270	1,10	0,00214	0,00216	0,99			
	1,0	0,00630	0,00610	1,03	0,00442	0,00410	1,08			
15	0,5	0,00326	0,00350	0,93	0,00206	0,00205	1,00			
	0,1	0,00660	0,00717	0,92	0,00407	0,00433	0,94			
25	0,5	0,00320	0,00335	0,955	0,00225	0,00246	0,915	0,00183	0,00192	0,953
	1,0	0,00654	0,00716	0,913	0,00505	0,00604	0,835	0,00407	0,00460	0,885

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от концентрации серной кислоты в указанных пределах (5—25%) и температуры процесса растворения соотношение числа молей винилацетилена к числу 2-ат. одновалентной меди остается примерно постоянным — равным единице. При этом купроион образует с винилацетиленом сравнительно прочное соединение, сдвигающее равновесие реакции $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + Cu$ влево [1].

В ы в о д ы

При взаимодействии винилацетилена с сернокислыми растворами закиси меди с кислотностью 0,005—0,3 н. H_2SO_4 образуется желтый осадок винилацетиленида меди C_4H_5Cu . В растворах с кислотностью до 0,05 н. H_2SO_4 установлено увеличение концентрации водородных

ионов, соизмеримое с количеством растворенного винилацетилена, что подтверждает ионизацию его молекулы и образование винилацетилена меди.

В присутствии винилацетилена реакция $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{Cu}$ смещается в сторону образования одновалентной меди. При этом отношение числа растворенных молей винилацетилена к числу z -ат. одновалентной меди остается постоянным и равным единице, независимо от концентрации серной кислоты в пределах 5—25% и температуры. На основании этих данных заключено, что в растворимых комплексных соединениях на одну молекулу винилацетилена приходится один z -ат. одновалентной меди.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 17 VI 1964

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխաչյան և Ա. Ն. Լյուբիմովա

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻՊՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ՄԵՔԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ՝ ՊՂՆՋԻ ԵՆԹՕՔՍԻԴԻ ԾՏՄԲԱՔՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒՍՈՒՅՑՈՎ

II. Վինիլացետիլենի փոխազդեցությունը պղնձի ենթոքսիդի ծծմբարբվական լուծույթների հետ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա հոդվածում հաղորդվում են 0,05—25% H_2SO_4 թթվայնություն լայն ինտերվալում պղնձի ենթոքսիդի ծծմբարբվական լուծույթների հետ վինիլացետիլենի փոխազդման հետազոտությունների արդյունքները:

Վինիլացետիլենը 0,005—0,3 մ. H_2SO_4 թթվայնություն ունեցող պղնձի ենթոքսիդի ծծմբարբվական լուծույթների միջով անցկացվելիս առաջանում է պղնձի վինիլացետիլենիդի դեղին նստվածք՝ $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cu}$ բաղադրությամբ:

Մինչև 0,05 մ. H_2SO_4 թթվայնություն ունեցող լուծույթներում պուստանցիոմետրիկ եղանակով հալոնաբերված է ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայի մեծացում, որը համաչափելի է լուծված վինիլացետիլենի քանակի հետ և հաստատում է նրա մոլեկուլների իոնացումը և պղնձի վինիլացետիլենիդի առաջացումը:

Հալոնաբերված է, որ վինիլացետիլենի ներկայությունը դեպքում $\text{Cu}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4$ օքսիդիսին տեղաշարժվում է միարժեք պղնձի գրամ-ատոմների թվի վերաբերմամբ վինիլացետիլենի լուծված մոլերի թիվը հաստատուն է մնում և հավասար է մեկի, անկախ ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայից 5—25%-ի սահմանում և պրոցեսի ջերմաստիճանից, որը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ լուծվող կոմպլեքսային միացություններում վինիլացետիլենի մեկ մոլեկուլին ընկնում է միարժեք պղնձի մեկ գրամ-ատոմ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. Г. Карипетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова*, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 398 (1964).
2. *А. С. Тарханян*, Канд. диссертация. ЛГУ, 1953; *О. А. Чалтыкян*, Докт. диссертация. МИТХ, 1946; ЖОХ 18, 1626 (1948); Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963.
3. *А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер*, Труды ВНИИСК 1, 80 (1948); ДАН СССР 114, 323 (1957); ЖПХ 33, 716, 931 (1960).
4. *И. М. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма*, Объемный анализ 3. ГНТИХЛ, Москва, 1961, 214, 417.

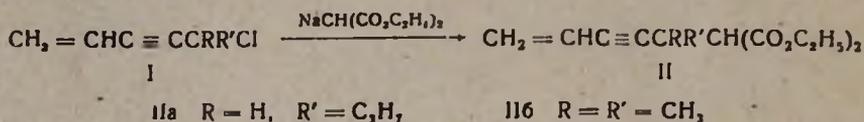
С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян и М. Г. Айвазян

Химия винилацетилена

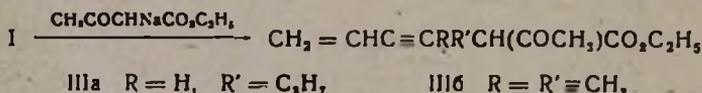
ЛХ. Синтез и превращения эфиров винилацетиленовых кето- и дикарбоновых кислот

Известно, что при взаимодействии пропаргилхлорида [1] и 2-хлор-3-бутина [2] с натриевым производным ацетоуксусного эфира образуются соответствующие ацетиленовые производные.

Представлялось интересным изучить малоновые и ацетоуксусные синтезы на базе винилацетиленовых хлоридов (I). Оказалось, что при взаимодействии пропил- и диметилвинилэтинилхлорметана с натрий-малоновым эфиром образуются соответствующие эфиры дикарбоновой кислоты по схеме:

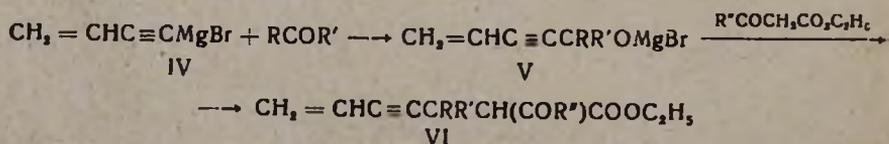


Аналогично взаимодействуют пропил- или диметилвинилэтинилхлорметаны с натрийацетоуксусным эфиром, образуя эфиры винилацетиленовых кето кислот (III):



В ИК-спектрах* этих соединений найдена характеристическая частота ацетиленовой связи при 2210 см⁻¹, частота незамещенной винильной группы при 3080—3100 см⁻¹ и сопряженной двойной связи при 1610—1630 см⁻¹.

Винилацетиленовые соединения того же строения (VI) получены также при взаимодействии комплекса (V) с малоновым или ацетоуксусным эфирами:

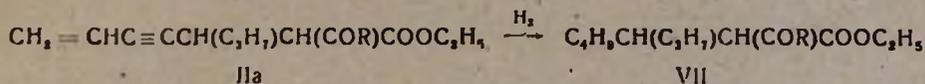


VIa R = H, R' = C₂H₅, R'' = OC₂H₅ VIб R = H, R' = изо-C₂H₅, R'' = OC₂H₅
 VIв R = H, R' = C₂H₅, R'' = CH₃ VIг R = R' = R'' = CH₃

* Спектры сняты на приборе ИКС-14 Ф. С. Киноян в лаборатории спектрального анализа Института орг. химии АН АрмССР.

Надо отметить, что в некоторых случаях были выделены в незначительном количестве высококипящие фракции, которые ближе не изучены. Наблюдалось также образование смолы.

При гидрировании эфира замещенной малоновой кислоты IIa в автоклаве в присутствии никеля Ренея выделен эфир насыщенной карбоновой кислоты (VII, R=OC₂H₅):



Экспериментальная часть

Пропилвинилэтинилхлорметан. В реакционную колбу помещено 124 г пропилвинилэтинилкарбинола и при охлаждении пропущен ток хлористого водорода в течение 6 часов. Поглощено почти 40 г хлористого водорода. Смесь оставлена на ночь, затем образовавшийся водный слой отделен, остаток высушен хлористым кальцием. После многократной перегонки выделено 58 г пропилвинилэтинилхлорметана, т. кип. 60—63°/10 мм; n_D^{20} 1,4857; d_4^{20} 0,9384. M_{RD} найдено 43,57; вычислено 41,43. Найдено %: Cl 24,67. C₈H₁₁Cl. Вычислено %: Cl 25,08.

Взаимодействие пропилвинилэтинилхлорметана с а. натрий-малоновым эфиром. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, в 100 мл спирта приготовлен натриймалоновый эфир из 32 г малонового эфира и 4,6 г натрия. Затем в течение 2 часов при нагревании (70°) было внесено 28,5 г пропилвинилэтинилхлорметана. Реакционная смесь нагревалась при этой температуре в течение 23 часов. После обычной обработки выделено 15,4 г этилового эфира 2-карбоксокси-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIa), т. кип. 133—134°/5 мм; n_D^{20} 1,4687; d_4^{20} 1,0270. M_{RD} найдено 72,09; вычислено 72,30. Найдено %: C 68,39; H 8,52. C₁₃H₂₂O₄. Вычислено %: C 67,75; H 8,23.

Аналогичные выходы получаются при проведении реакции в метаноле или бензоле.

б. Натрийацетоуксусным эфиром. Аналогично описанному в 100 мл этанола из 26 г ацетоуксусного эфира и 4,6 г натрия приготовлен натрийацетоуксусный эфир, затем внесено 28,5 г пропилвинилэтинилхлорметана. Смесь нагревалась при 70° в течение 28 часов. Выделено 14,5 г этилового эфира 2-ацетил-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIIa), т. кип. 121—125°/5 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,0056. M_{RD} найдено 67,42; вычислено 66,04. Найдено %: C 70,95; H 8,10. C₁₄H₂₀O₃. Вычислено %: C 71,18; H 8,43.

Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с а. натрий-малоновым эфиром. В описанных условиях из 32 г малонового эфира, 4,6 г натрия и 25,7 г диметилвинилэтинилхлорметана при на-

гревания (40°) в течение 30 часов выделено 4,3 г винилизопропенилацетилена, т. кип. $32^\circ/30$ мм; n_D^{20} 1,4970 [3], 10 г малонового эфира, т. кип. $70^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4150 [4] и 4,5 г этилового эфира 2-карбэтоксид-3,3-диметил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIб), т. кип. $114-117^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,0253. MR_D найдено 68,22; вычислено 67,69. Найдено %: С 66,19; Н 7,66. $C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 66,56; Н 7,93.

Аналогично протекает реакция в бензоле.

б. Натрийацетоуксусным эфиром. Из 26 г ацетоуксусного эфира, 4,6 г натрия и 25,6 г диметилвинилэтинилхлорметана в аналогичных условиях получено 3,7 г винилизопропенилацетилена, т. кип. $38^\circ/35$ мм; n_D^{20} 1,4995 [3], 9 г ацетоуксусного эфира с т. кип. $76^\circ/1,6$ мм; n_D^{20} 1,4205 [5] и 4,5 г этилового эфира 2-ацетил-3,3-диметил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIIб), т. кип. $114-116^\circ/6$ мм; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,0097. MR_D найдено 64,09; вычислено 61,43. Найдено %: С 70,20; Н 8,07. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,27; Н 8,10.

Взаимодействие малонового эфира с комплексами, полученными из а. винилацетилена и масляного альдегида. По известной прописи [6] в 100 мл абсолютного эфира приготовлен комплекс (V, $R=H$, $R=C_2H_5$) из 2,4 г магния, 14 мл винилацетилена и 7,2 г масляного альдегида. Затем при охлаждении внесено 16 г малонового эфира, после чего реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов. После обычной обработки и вторичной перегонки выделено 5 г пропилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $47^\circ/11$ мм; n_D^{20} 1,4810 [6] и 5,6 г этилового эфира 2-карбэтоксид-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (VIa), т. кип. $120^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4643. Найдено %: С 67,92; Н 8,68. $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 67,75; Н 8,23.

б. Винилацетилена и изомасляного альдегида. К комплексу (V, $R=H$, $R'=iso-C_3H_7$) из 2,4 г магния, 15 мл винилацетилена и 7,2 г изомасляного альдегида в 100 мл абсолютного эфира прибавлено 16 г малонового эфира. Смесь перемешивалась в течение 8 часов. Выделено 5,6 г изопропилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $70^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4790 [6] и 5,1 г этилового эфира 2-карбэтоксид-3-изопропил-6-гептен-4-иновой кислоты (VIб), т. кип. $123^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 1,0215. MR_D найдено 71,69; вычислено 72,30. Найдено %: С 67,18; Н 8,58. $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 66,75; Н 8,23.

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с комплексами, полученными из а. винилацетилена и масляного альдегида. К комплексу (V, $R=H$, $R'=C_2H_5$) из 2,4 г магния, 15 мл винилацетилена и 7,2 г масляного альдегида в 100 мл эфира при охлаждении прибавлено 12 г ацетоуксусного эфира. Смесь перемешивалась при кипении эфира в течение 6 часов. Выделено 6,3 г пропилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $76^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4794 [6] и 5 г этилового эфира 2-ацетил-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (VIв), т. кип. $121-126^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4890. Найдено %: С 70,79; Н 8,69. $C_{14}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 71,18; Н 8,43.

б. Ацетона и винилацетилена. К комплексу (V, $R=R'=CH_3$) из 2,4 г магния, 5,8 г ацетона и 15 мл винилацетилена в 100 мл эфира прибавлено 12 г ацетоуксусного эфира. Смесь перемешивалась при кипении эфира в течение 6 часов. Выделено 6 г диметилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $50^{\circ}/9$ мм; n_D^{20} 1,4789 [6] и 5 г этилового эфира 2-ацетил-3,3-диметил-6-гексен-4-иновой кислоты (VIг), т. кип. $105^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4971. Найдено %: С 70,49; Н 7,99. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,27; Н 8,10.

Гидрирование эфира 2-карбэтокси-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты. Раствор 5 г указанного эфира в 15 мл этанола гидрировался в присутствии никеля Ренея под давлением водорода в 17 атм. Получено 2,8 г этилового эфира 2-карбэтокси-3-пропилгексановой кислоты (VII, $R=H$, $R'=C_3H_7$, $R''=OC_2H_5$), т. кип. $115-118^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{25} 0,9858. MR_D найдено 74,01; вычислено 74,78. Найдено %: С 65,90; Н 9,99. $C_{15}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 66,17; Н 10,51.

В ы в о д ы

Пропил- и диметилвинилэтинилхлорметаны вступают в реакцию малонового (ацетоуксусного) синтеза, образуя эфиры винилацетиленовых дикарбоновых (кето) кислот соответственно.

При взаимодействии комплексов, образующихся из альдегидов (кетонов) и винилэтинилмагнийбромидов, с малоновым (ацетоуксусным) эфиром образуются соответствующие эфиры винилацетиленовых дикарбоновых (кето) кислот, которые оказались идентичными упомянутым эфирам.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 VI 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդասյան և Մ. Գ. Սյվազյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LX. Վինիլուցետիլենային կետո- և դիկարբոնաթթուների էսթերների սինթեզ և նրանց փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Վինիլացետիլենային թթուները և նրանց ածանցյալները գրեթե չեն ուսումնասիրված: Նրանց սինթեզի մեթոդների մշակումը այդ կարգի ուսումնասիրությունները նախաձեռնելու կարևոր խթան կհանդիսանար: Մենք ուսումնասիրեցինք վինիլացետիլենային քլորիդների հիման վրա մալոնա- և ացետաքացախաթթվական մի քանի սինթեզներ: Պարզվեց, որ ինչպես վինիլացետիլենային երրորդային, այնպես էլ երկրորդային քլորիդները նշված սինթեզի պայմաններում առաջացնում են համապատասխան կետո- կամ դիկարբոնաթթուների էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Gandemar*, *Ann. Chim.* 1, 161 (1956).
2. *L. Crombie, K. Mackenzie*, *J. Chem. Soc.* 1958, 4417.
3. *И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая*, *Изв. АН СССР, ОХН* 1941, 211.
4. *Словарь орг. соединений* 1. ИЛ, Москва, 1949, 796.
5. *Словарь орг. соединений* 1. ИЛ, Москва, 1949, 15.
6. *И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова*, *Изв. АН СССР, ОХН* 1940, 189.

УДК 542.952.6 + 547.281.2 + 547.384

Н. Г. Карапетян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян и Г. А. Чухаджян

Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонем

В 1936 году Летор и Траверс [1] сообщили о самопроизвольной полимеризации ацетальдегида в твердом состоянии в линейный аморфный полимер с полиацетальной структурой.

В дальнейшем было показано, что ацетальдегид при -50 , -80°C и в присутствии различных катализаторов катионной полимеризации, активных окисей металлов [2] и других катализаторов [3] дает аналогичный аморфный каучукоподобный полимер с высоким молекулярным весом. Совсем недавно описана стереоспецифическая полимеризация ацетальдегида на металлоорганических катализаторах [4]. Подробный рентгеноструктурный анализ показал, что полимер имеет изотактическое строение [5].

Однако, полимеры ацетальдегида как аморфного атактического, так и кристаллического изотактического строения весьма нестабильны и намного уступают в этом отношении полиформальдегиду. Попытки повысить стабильность полиацетальдегида введением различных стабилизаторов не привели к положительным результатам.

С целью повышения стабильности полиацетальдегида нами изучена сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонем.

Относительно сополимеризации ацетальдегида с другими мономерами имеется лишь указание, что ацетальдегид сополимеризуется с формальдегидом при -78° в присутствии трибутиламина [6]. Более подробно этот вопрос недавно был рассмотрен Марком и Огата [7].

Сополимеризация метилвинилкетона с ацетальдегидом проводилась нами при -78° в присутствии металлоорганических катализаторов. Особенно хорошие результаты получены при использовании смеси бутиллития и тринизобутилалюминия (1:1).

Сополимеризацию проводили как в присутствии, так и в отсутствии ингибитора радикальной полимеризации — фенил- β -нафтиламина. Полученные сополимеры нерастворимы в обычных растворителях и состоят в основном из двух фракций — растворимой в хлороформе и нерастворимой. Фракции тщательно промывались последовательно горячим ацетоном и диметилформамидом для освобождения от возможного гомополимера метилвинилкетона. Присутствие ацетальдегида в обеих фракциях сополимеров, полученных как в присутствии ингибитора радикальной полимеризации, так и в его отсутствии, установлено термическим разложением полимера. Анализ газов разложения на хроматографе ХТ-2М с носителем диатомитовым кирпичом, пропитанным 5,5% вазелинового масла, 2% дибутилфталата и 0,5% диметилформамида при 40° , показал большое содержание мономерного

Единственное различие ИК-спектров гомополимера метилвинилкетона и обеих фракций сополимеров заключается в том, что поглощение в областях 1068, 1096, 1097 и 1120 см^{-1} в спектре сополимера сильно увеличено в результате включения в полимерную цепь ацетальдегида.

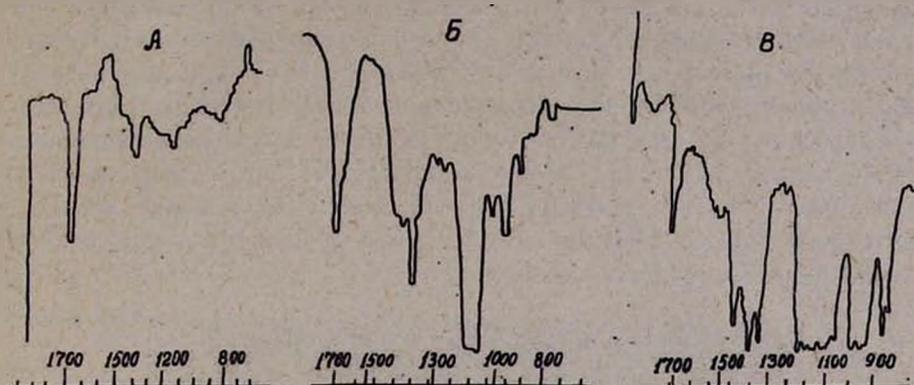
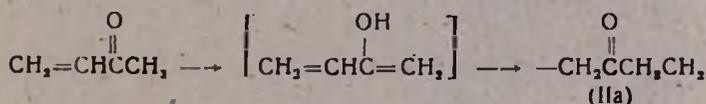


Рис. 1. ИК-спектры полимеров, полученных в отсутствие ингибиторов, А — гомополимер МВК, БВ — сополимеры ацетальдегида с МВК (Б — растворимая в хлороформе фракция, В — нерастворимая).

Недавно [8] описана полимеризация метилвинилкетона в присутствии *трет*-бутилата натрия при 0° с миграцией водорода метильной группы. Схематически ее можно представить следующим образом:



Образование карбонильной группы в полимере в изученных нами условиях может иметь место и по этой схеме полимеризации.

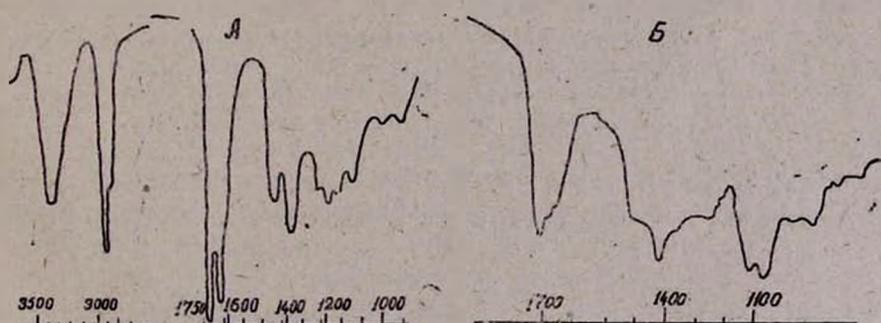


Рис. 2. ИК-спектры полимеров, полученных в присутствии ингибитора. А — гомополимер МВК, Б — сополимер ацетальдегида в МВК.

Для подтверждения данного предположения был поставлен опыт в присутствии ингибитора — фенол-β-нафтиламина. Полученный полимер был растворим в ацетоне, метилвинилкетоне и других растворителях. ИК-спектр его идентичен ИК-спектру полимера, полученного

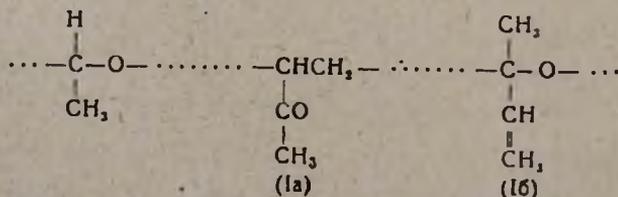
в присутствии *трет*-бутилата натрия [8], в котором отсутствуют характерные линии поглощения эфирной и метильной групп и имеется лишь поглощение, характерное для карбонильной группы.

В сополимере ацетальдегида с метилвинилкетонам обнаружены полосы поглощения в области 1080 и 1120 см^{-1} (C—O—C-группировка), 1380 и 1450 см^{-1} (CH₃-группа) и 1712 см^{-1} (карбонильная группа). Отсутствие свободной или замещенной винильной группы в спектре указывает, что метилвинилкетон вступил в сополимеризацию либо по винильной группе, либо с миграцией водорода. Поскольку полимеризация по винильной группе в этом случае исключается, то метилвинилкетон вступил в сополимеризацию, как и при гомополимеризации, очевидно с миграцией водорода. Поглощение же в области 1080 и 1120 , 1380 и 1450 см^{-1} обусловлено наличием в полимерной цепи звеньев ацетальдегида.

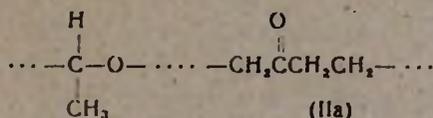


Рис. 3. Рентгенограмма пленки нерастворимой в хлороформе фракции сополимера ацетальдегида с МВК, полученного в отсутствие фенол-β-нафтиламина (аппарат УРС—55А, экспозиция 12 часов, накал трубки 12 мА, напряжение 42 кВ).

Таким образом, вероятно, метилвинилкетон сополимеризуется с ацетальдегидом по винильной группе метилвинилкетона (Ia) по карбонильной группе (Iб):



и с миграцией водорода (IIa):



В случае применения ингибитора радикальной полимеризации метилвинилкетон сополимеризуется преимущественно с миграцией водорода (IIa), в отсутствие же его по (Ia) и (Iб) одновременно.

Четкие рентгеновские гало* указывают на кристалличность не-растворимой в хлороформе фракции сополимера ацетальдегида и метилвинилкетона, полученного в отсутствие фенил-β-нафтиламина.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ. Ацетальдегид ректифицировался на колонке с эффективностью 20 теоретических тарелок, затем пропускался в атмосфере азота через колонку, заполненную молекулярными ситами 4А. Чистота мономера контролировалась полиграфическим методом. Т. кип. 19,8—20°/680 мм. Метилвинилкетон получался гидратацией винилацетилена в присутствии сернокислой ртути [9], высушивался поташом, отгонялся, далее встряхивался молекулярными ситами 5А и ректифицировался. Т. кип. 78,5—6/680 мм, n_D^{20} 1,4110.

Растворители очищались обычными методами и после ректификации хранились в атмосфере инертного газа. Литийбутил готовился по известной методике. Концентрация его в петролейном эфире и концентрация триизобутилалюминия в гептане — 0,068—0,07 мг/мл.

Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам в отсутствие ингибитора. А. Полимеризация метилвинилкетона. В градуированный цилиндр с доходящей до дна трубкой и краном для пропускания инертного газа после хорошего промывания очищенным и высушенным аргоном при комнатной температуре вводится шприцем 1 мл раствора триизобутилалюминия, затем 1 мл раствора литийбутила. Смесь нагревается в течение 5 минут до кипения растворителя. Образуется осадок бурого цвета, который после добавления 5 мл толуола полностью растворяется. Содержимое сосуда охлаждается до —78° и при помощи шприца вводится 3 мл метилвинилкетона.

Длительность полимеризации с выдержкой при —78° 15 часов. После завершения полимеризации к содержимому сосуда добавлен метанол, растворимая в метаноле часть полимера и оставшиеся исходные продукты экстрагированы. 0,98 г остатка не растворялось в большинстве органических растворителей и растворялись только в горячем диметилформамиде. Вес метанольной фракции 1,2 г, характеристическая вязкость в метилэтилкетоне при 16° $[\eta]$ — 1,2.

Б. Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам. В том же цилиндре осадок, полученный из 1 мл триизобутилалюминия и 1 мл литийбутила, растворялся в 10 мл толуола. После охлажде-

* Рентгенограмма и ИК-спектры сняты в лаборатории № 4 ВНИИПолимер, за что авторы выражают глубокую благодарность коллективу лаборатории.

рия до -78° в сосуд вводилось шприцем сначала 2 мл метилвинилкетона, затем через боковую трубку конденсировалось 10 мл ацетальдегида. Через 15 часов при той же температуре образуется прозрачная масса. Для освобождения от не вступивших в реакцию исходных веществ и удаления возможного растворимого в метаноле гомополимера метилвинилкетона полученная масса несколько раз промывалась маленькими порциями метанола. Остаток экстрагировался хлороформом и фильтровался. После выпаривания хлороформа в вакууме получалось 1,2 г твердого белого полимера, который при определении температуры плавления начиная со 160° желтеет, но не плавится при нагревании выше 250° .

Нерастворимый в хлороформе полимер несколько раз промывался последовательно горячим ацетоном и диметилформамидом. Вес оставшегося полимера 3,2 г. При определении температуры плавления начиная со 120° белый полимер буреет; при нагревании выше 250° не плавится, но заметно теряет в весе.

Сополимеризация метилвинилкетона с ацетальдегидом в присутствии ингибитора. А. Полимеризация метилвинилкетона. В реакторе в атмосфере аргона готовили катализатор из 1 мл раствора литийбутила и 1 мл триизобутилалюминия. Полученный после нагревания осадок растворялся в 5 мл толуола и после охлаждения до -78° вводилось шприцем 5 мл метилвинилкетона, содержащего 5 мг фенил- β -нафтиламина. После выдержки при -78° в течение 20 часов к полимеру был добавлен метанол. Выделения полимера не наблюдалось. Осаждение полимера производили водой. Выделившийся полимер высушивался в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Вес полимера 3,08 г; растворим в ацетоне, толуоле, метилэтилкетоне, трудно растворяется в хлороформе и не растворяется в четыреххлористом углероде. Характеристическая вязкость в метилэтилкетоне при 16° $[\eta] = 1,22$. Т. пл. полимера 62° .

Б. Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам. Катализатор, приготовленный в атмосфере аргона из 1 мл бутиллития и 1 мл триизобутилалюминия, растворен в 10 мл толуола. Реактор помещен в сосуд Дьюара с температурой -78° ; введено 2 мл метилвинилкетона, содержащего 2 мг фенил- β -нафтиламина, и затем через боковую трубку сконденсировано 10 мл ацетальдегида. Полимеризация длилась 20 часов. Реактор снят с сосуда Дьюара и добавлен метанол для разрушения катализатора и растворения не вступивших в полимеризацию исходных соединений. Метанольный экстракт осажден водой. Полимеров в нем не обнаружено. Остаток после промывания метанолом экстрагировался хлороформом для извлечения растворимой в хлороформе фракции полимера. Вес ее 0,082 г.

Из нерастворимой фракции до высушивания были растянуты пленки для снятия ИК-спектра. После высушивания нерастворимая фракция весила 2,84 г. Начиная со 130° цвет полимера слегка меняется, при дальнейшем нагревании до 250° полимер не плавится.

Выводы

Изучена сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам на катализаторе $\text{LiAl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$ при -78°C . Показано, что метилвинилкетон вступает в сополимеризацию с ацетальдегидом в нескольких возможных направлениях: по винильной группе, по карбонильной группе и с миграцией водорода. На упомянутом катализаторе в присутствии фенол- β -нафтиламина осуществлена изомерная полимеризация метилвинилкетона с миграцией водорода.

Установлено, что одним из путей повышения стабильности полимеров ацетальдегида является сополимеризация его с другими мономерами.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1964

Ն. Գ. Կառապետյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Հ. Ա. Յոնոյան և Գ. Ա. Չուխաջյան

ՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ ՀԵՏ ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵԼ ԴՈԼԻՄԵՐԱՑԻՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ ացետալդեհիդի թե՛ առակտիկ, և թե՛ իզոտակտիկ կառուցվածք ունեցող պոլիմերներն անկայուն են: Արդեն սենյակային ջերմաստիճանում նրանք ենթարկվում են ապապոլիմերացման: Ացետալդեհիդի կայուն պոլիմերներ ստանալու նպատակով տարբեր ստարիլիդատորների օգնությամբ մինչև օրս կատարված փորձերը վերջացել են անհաջողությամբ:

Պոլիացետալդեհիդի կայունությունը բարձրացնելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք մեթիլվինիլիտոնի հետ քացախալդեհիդի համատեղ պոլիմերացումը, -79° ջերմաստիճանում $\text{LiAl}(\text{իզո-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$ կատալիզատորի ներկայությամբ: Ստացված սոպոլիմերներն իրենց կայունությամբ գերազանցում են քացախալդեհիդի հոմոպոլիմերներին: Ցույց ենք տվել, որ մեթիլվինիլիտոնը քացախալդեհիդի հետ համատեղ պոլիմերացման է ենթարկվում մի քանի հնարավոր ուղղություններով՝ վինիլային, կարբոնիլային և մեթիլային խմբերի ջրածնի ատոմի տեղաշարժով:

Ջրածնի ատոմի տեղաշարժով մեթիլվինիլիտոնի իզոմերային պոլիմերացումն իրագործվել է ֆենիլ- β -նաֆթիլամինի ներկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ պոլիքացախալդեհիդի կայունացման ճանապարհներից մեկը վինիլային տիպի մոնոմերների հետ նրա համատեղ պոլիմերացումն է:

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Letort, C. r. 202, 767 (1936); M. S. Travers, Trans. Farad. Soc. 32, 246 (1936).
2. O. Vogl, J. Polymer. Sci. 46, 261 (1960); J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, A. Kawasaki, T. Tatano, J. Polymer. Sci. 36, 546 (1959); Makromol. Chem. 33, 32 (1959)

3. H. Fujii, J. Furukawa, T. Saegusa, A. Kawasaki, Makromol. Chem. 40, 226 (1960).
4. J. Natta, G. Marranti, P. Corradini, W. Bassi, Makromol. Chem. 37, 156 (1960);
J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, A. Kawasaki, H. Imai, Y. Fujii, Makromol. Chem. 37, 149 (1960).
5. G. Natta, P. Corradini, W. Bassi, Atti. Acad. Lincey Rend. 28, 284 (1960); [РЖХ 7р 25 (1961)].
6. Австр. патент 220367 [РЖХ 10Т 195П (1963)]; Франц. патент 1.302.017 [РЖХ 23Т 135П (1963)].
7. H. F. Mark, M. Ogata, J. Polymer Sci. 1, 3439 (1963).
8. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Y. Ishii, Polymer Letters 22 В, 545 (1964).
9. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ 13, 1464 (1964).

УДК 541.634 + 547.595.6 + 547.595.7

Л. Г. Рашидян и Г. Т. Татевосян

Стереизомерные биологически активные соединения

I. Некоторые превращения *цис*-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты

Согласно современным представлениям, механизм действия лекарственных веществ аналогичен механизму гетерогенного катализа.

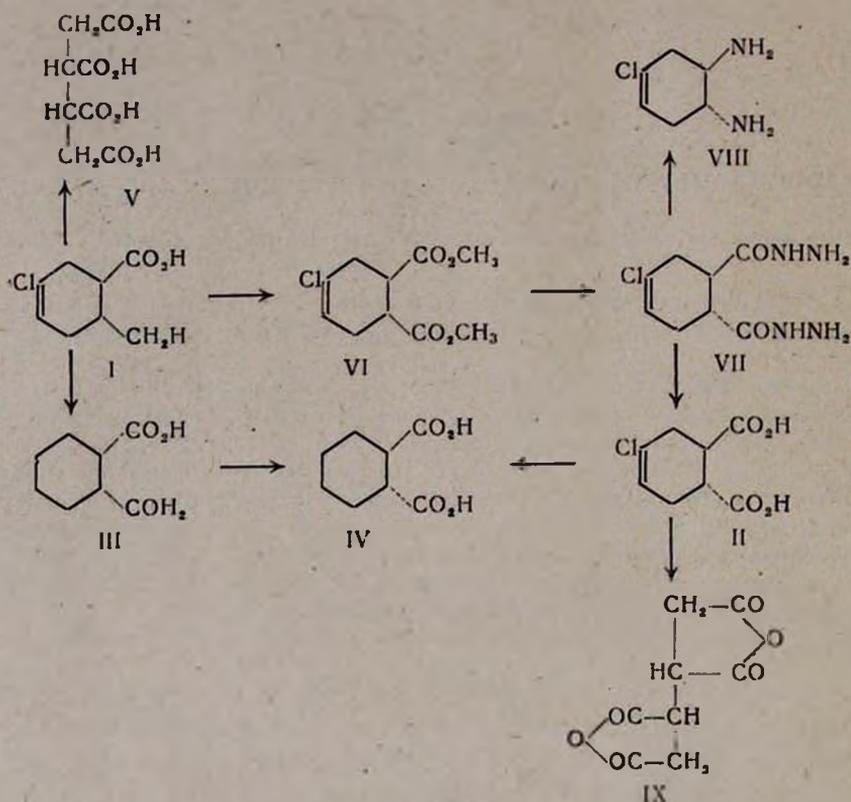
Подобно тому, как в гетерогенном катализе предварительным условием реакции является адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора, так и рецепция лекарственного вещества биокатализатором предшествует его биологическому действию. Если способность катализировать данную реакцию определяется соответствием между пространственным строением поверхности катализатора и реагирующих молекул, то соответствие пространственного строения молекулы лекарственного вещества строению рецептора также, по-видимому, является необходимым условием рецепции и последующего биологического эффекта. Поэтому, в настоящее время проводятся широкие исследования по выявлению зависимости между пространственным строением органических веществ и их биологическими свойствами.

С целью синтеза аминоэфиров стереоизомерных кислот циклогексенового и циклогексанового рядов для последующего изучения их биологических свойств исследовались некоторые превращения *цис*-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I), направленные к получению *транс*-изомера (II), а также стереоизомерных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот (III) и (IV).

Исходная кислота (I) получена по прописи Карозерса и сотрудников [1] диеновой конденсацией хлоропрена с малеиновым ангидридом. Согласно принципу *цис*-присоединения, продукт конденсации должен иметь *цис*-строение, что подтверждается образованием при его окислении перманганатом калия *мезо*-1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты (V) полученной ранее окислением *цис*- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [2].

Кипячением диметилового эфира (VI) кислоты (I) с избытком 85%-ного гидрата гидразина получен дигидразид (VII). Яшунский и Шукина показали, что эфиры циклогексан- и Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот, имеющих *цис*-строение, при нагревании с гидратом гидразина образуют *транс*-дигидразиды [3]. Следовало поэтому полагать, что дигидразид (VII) и полученный из него по реакции Курциуса диамин (VIII) также являются соединениями *транс*-строения. Это заключение было подтверждено щелочным гидролизом дигидразида (VII). Продукт гидролиза — дикарбоновая кислота (II) плавится при 115—117°, тогда как температура плавления исходной *цис*-кис-

лоты (I) 167°. *Транс*-строение кислоты (II) было подтверждено ее окислением перманганатом калия в диангидрид *dl*-1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты (IX) [4]:



Каталитическим гидрированием *транс*-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II) получена *транс*-циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (IV). Последняя получена также гидрированием исходной ненасыщенной кислоты (I) в *цис*-циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (III) и ее последующей изомеризацией в *транс*-кислоту (IV) нагреванием с соляной кислотой в запаянных трубках при 180° [5].

Получаемые из кислоты (I) описанными выше путями кислоты (II), (III) и (IV), а также исходная кислота (I) будут в дальнейшем использованы для синтеза стереоизомерных эфиров с аминспиртами различного строения.

Экспериментальная часть

Окисление *цис*-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I). К смеси 10 г кислоты (I) [1] и 60 мл воды при охлаждении ледяной водой и перемешивании в течение 3 часов прилит раствор 21 г перманганата калия в 650 мл воды. После этого перемешивание и охлаждение продолжалось еще 2 часа, а затем смесь оставлена на ночь. Бесцветный раствор отфильтрован от перекиси марганца и

фильтр промывает горячей водой. Фильтрат выпарен на водяной бане досуха, твердый остаток обработан соляной кислотой и многократно экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен сернистым натрием. Кристаллический остаток, полученный после удаления эфира и промытый свежей порцией эфира, имел т. пл. 191—192°; *мезо*-1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота (V), по литературным данным [2], плавится при 192°.

Диметилловый эфир цис-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VI). Раствор 204,5 г (1 моль) *цис*-4-хлорциклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I) и 15 мл концентрированной серной кислоты в 500 мл безводного метанола кипятится с обратным холодильником в течение 8 часов, после чего большая часть спирта отогнана и к остатку прилита вода до разделения слоев. Маслянистый слой отделен от водного, последний дважды экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному продукту, полученный раствор промыт содой, затем водой и высушен безводным сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме; получено 166 г (71,3%) бесцветной жидкости с т. кип. 148—150/5 мм; d_4^{20} 1,0553; n_D^{20} 1,4935. M_{R_D} найдено 53,91; вычислено 53,89. Найдено %: С 51,67; Н 5,88; Cl 15,39. $C_{10}H_{13}O_4Cl$. Вычислено %: С 51,61; Н 5,59; Cl 15,26.

Дигидразид транс-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VII). Смесь 20 г (~0,1 моля) диэфира (VI) и 18 мл (~0,5 моля) 85%-ного гидрата гидразина кипятится с обратным холодильником в течение трех часов. Образовавшаяся белая твердая масса после охлаждения обработана 200 мл горячей воды, осадок отфильтрован и промыт водой и спиртом. После перекристаллизации из 60%-ного спирта получено 13,9 г (69,5%) бесцветных кристаллов с т. пл. 222—224°. Найдено %: С 41,27; Н 5,72. $C_8H_{13}O_2N_4Cl$. Вычислено %: С 41,29; Н 5,59.

Дихлоргидрат транс-4-хлор-1,2-диамино- Δ^4 -циклогексена (VIII). К раствору 30 г дигидразида (VII) в 105 мл 10%-ной соляной кислоты прибавлено 280 мл хлористого метилена и при 18—20° по каплям прилит раствор 20,8 г азотистокислого натрия в 48,5 мл воды. Нижний слой отделен, водный — экстрагирован хлористым метиленом. Соединенные растворы высушены прокаленным хлористым кальцием, отфильтрованы и смешаны с 160 мл безводного спирта. После отгонки хлористого метилена (до 75°) раствор кипятится 2 часа с обратным холодильником, затем прибавлено 210 мл 40%-ного раствора едкого натра и смесь отогнана с водяным паром. Дистиллят подкислен соляной кислотой и выпарен на водяной бане досуха. Темно-розовый остаток перекристаллизован из 10%-ной соляной кислоты. Получено 11 г (72,1%) светло-розового дихлоргидрата с т. пл. 326—328°. Найдено % Cl^- 32,86. $C_8H_{11}N_2Cl \cdot 2HCl$. Вычислено %: Cl^- 32,24.

транс-4-Хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота (II). Перемешиваемая смесь 38 г дигидразида (VII) с раствором 26,6 г ед-

Известия XVIII. 4—4

кого натра в 350 мл воды кипятилась с обратным холодильником 12 часов. После охлаждения раствор отфильтрован, подкислен соляной кислотой и несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 30 г (89,8%) перекристаллизованной из воды бесцветной кислоты с т. пл. 115—117°. Найдено %: С 47,20; Н 4,64; Cl 17,09. $C_8H_9O_4Cl$. Вычислено %: С 46,90; Н 4,40; Cl 17,36.

Окисление транс-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II). 10 г кислоты (II) окислены перманганатом калия в условиях, описанных в опыте окисления кислоты (I). После удаления эфира из эфирной вытяжки продукта окисления получены бесцветные кристаллы с т. пл. 172—173°; по литературным данным [4] диангидрид *dl*-1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты плавится при 172—173°.

транс-Циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (IV). Раствор 21 г кислоты (II) и 8 г едкого натра в 70 мл дистиллированной воды прогидрирован в качающемся автоклаве в присутствии 35 г никеля на окиси хрома при 100° и 100 атм. давления. После прекращения поглощения водорода раствор отфильтрован от катализатора и последний промыт водой. Фильтрат с промывными водами подкислен соляной кислотой. Выделившийся бесцветный осадок отфильтрован и перекристаллизован из ацетона. Получено 12,2 г (78,2%) бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 220°, что соответствует литературным данным [5].

цис-Циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (III). Раствор 60 г ненасыщенной кислоты (I) и 23,5 г едкого натра в 200 мл перегнанной воды прогидрирован в условиях, описанных в предыдущем опыте. Получено 48 г (92,1%) перекристаллизованных из воды бесцветных игл с т. пл. 192°; по литературным данным [5], *цис*-циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота плавится при 192°.

Изомеризация цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (III) в транс-изомер (IV) производилась по прописи Байера [5]. Смесь 8 г кислоты (III) и 20 мл концентрированной соляной кислоты нагревалась в запаянной трубке при 180° в течение 8—10 часов. После охлаждения содержимое трубки отфильтровано и вещество перекристаллизовано из ацетона. Получено 7 г (88,8%) бесцветного вещества с т. пл. 220—221°; смешанная проба с кислотой, полученной каталитическим гидрированием ненасыщенной кислоты (II), плавилась при той же температуре.

Выводы

Исследованы некоторые превращения *цис*-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты; разработаны пути ее перевода в *транс*-изомер и в стереоизомерные циклогексан-1,2-дикарбоновые кислоты.

Լ. Գ. Ռաճիգլան և Գ. Տ. Թազևոսյան

ԲԻՈԼՈԳԻԱՊԵՍ ԱԿՏԻՎ ՍՏԵՐԵՈՄԵՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Յիս-4-քլոր- Δ^4 -ցիկլոհեքսեն-1,2-դիկարբոնաթթվի մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցիկլոհեքսանի և ցիկլոհեքսանի շարքի ստերեոիզոմեր թթուների ամինաէսթերների ստանալու նպատակով ուսումնասիրվել են ցիս-4-քլոր- Δ^4 -ցիկլոհեքսեն-1,2-դիկարբոնաթթվի մի քանի փոխարկումները: Մշակվել են այդ թթուն սրանս-իզոմերի, ինչպես նաև ստերեոիզոմեր ցիկլոհեքսան-1,2-դիկարբոնաթթուների փոխարկելու ուղիները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

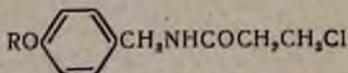
1. B. A. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931); Патент США 1967862 [С. А. 28, 5994 (1934)].
2. E. H. Farmer, F. L. Warren, J. Chem. Soc. 1929, 897.
3. В. Г. Яшунский, М. Н. Щукина, ЖОХ 28, 230 (1958); В. Г. Яшунский, там же 2077; В. Г. Яшунский, В. Ф. Васильева, Л. И. Тихонова, М. Н. Щукина, там же 29, 2709 (1959).
4. K. Alder, M. Schautacher, Lieb. Ann. 564, 96 (1949).
5. A. Baeyer, Lieb. Ann. 258, 215 (1890).

А. Л. Миджоян, М. Г. Цинкер и Н. Е. Акопян

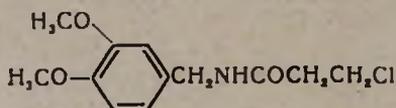
Исследования в области аминов и их производных

XVI. Некоторые *l*-алкоксибензиламида β-хлорпропионовой кислоты как возможные противосудорожные вещества

В развитие работ по синтезу различных групп аминов и их производных [1] и на основании противосудорожной активности бензиламида β-хлорпропионовой кислоты (хлоракон), применяемого в медицинской практике для лечения эпилепсии и паркинсонизма, были получены аналоги хлоракона, содержащие в пара-положении ароматического ядра алкоксильные остатки:



По литературным данным [2], диметоксипроизводное хлоракона



обладает противосудорожным действием, не уступающим действию хлоракона. В связи с этим представлялось интересным выяснить влияние алкоксирадикалов на противосудорожную активность бензиамидов.

l-Алкоксибензиламида β-хлорпропионовой кислоты получены взаимодействием соответствующих аминов с хлорангидридом β-хлорпропионовой кислоты в среде хлористого метилена. Алкоксибензиламины, частично описанные ранее [3], получались восстановлением амидов *l*-алкоксибензойных кислот алюмогидридом лития. В таблице 1 приводятся данные о новых аминах, использованных в настоящем исследовании.

Данные о *l*-алкоксибензиламидах приведены в таблице 2. В экспериментальной части описан *l*-гексилоксибензиламид β-хлорпропионовой кислоты, по примеру которого получены остальные.

Исследование противосудорожной активности соединений проводилось на белых мышах. В качестве моделей судорожных состояний были использованы методика максимального электрошока (пропусканием переменного тока через голову животного при помощи корнеальных электродов) и судороги, вызываемые коразолом, никотином, ареколином. Использование нескольких экспериментальных моделей вызвано тем, что ни одна из них не воспроизводит полностью патологических процессов, имеющих место в клинике при возникновении судорог и гиперкинезов.

Никотиновые и ареколиновые судороги обычно используются при тестировании лекарственных средств, эффективных при паркинсонизме. Действие коразола на центральную нервную систему лучше других тестов воспроизводит явления, возни-



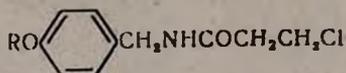
Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	M _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Анализ		Т. пл. Хлорид- ратон в °С	Анализ					
						вычислено	найдено	С	Н		°	найдено	определено	определено		
н ₁₀ -C ₂ H ₄	64,6	112—114/5	C ₁₁ H ₁₇ NO	1,5166	0,9897	54,34	54,74	73,70	73,80	9,57	9,31	7,81	8,10	255—256	16,43	16,41
C ₂ H ₁₁	62,6	132—133/5	C ₁₂ H ₁₈ NO	1,5160	0,9802	59,08	59,65	74,61	74,59	9,84	9,76	7,28	6,98	240—212	15,43	15,27
C ₂ H ₁₂	61,5	135—136,5	C ₁₂ H ₁₈ NO	1,5080	0,9690	63,58	63,77	75,31	75,20	10,28	10,30	6,75	6,74	228—229	14,51	14,58
C ₂ H ₁₃	68,3	140—142,5	C ₁₂ H ₁₈ NO	1,5090	0,9531	68,19	69,32	76,01	76,26	10,39	10,09	6,33	6,40	223—224	13,79	13,97

кающие при малых эпилептических припадках, в то время как максимальный электрошок напоминает большой эпилептический припадок.

Никотин (основание) вводился мышам подкожно в дозе 6 мг/кг, ареколиин (бромгидрат) — в дозе 15 мг/кг, коразол — в дозе 60 мг/кг. Испытуемые препараты вводились внутривентриально в виде коллоидной взвеси (0,5%-ный коллоидный раствор) в дозе 100—200 мг/кг за 60 минут до введения коразола, никотина, ареколиина или до нанесения электрического раздражения.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярные формулы	А н а л и з в °							
				С		Н		N		Cl	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	74,5	114—115	C ₁₁ H ₁₄ ClNO ₂	58,02	57,93	6,15	6,32	6,15	6,41	15,60	15,58
C ₂ H ₅	73,2	109—110	C ₁₂ H ₁₆ ClNO ₂	59,62	59,85	6,62	6,65	5,79	5,89	14,90	14,95
C ₃ H ₇	75,4	102—103	C ₁₃ H ₁₈ ClNO ₂	60,62	60,84	7,04	7,22	5,44	5,38	13,89	14,00
изо-C ₃ H ₇	84,7	87—88	C ₁₃ H ₁₈ ClNO ₂	60,62	60,42	7,04	7,16	5,44	5,61	13,89	13,83
C ₄ H ₉	77,4	113—114	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	62,45	62,21	7,43	7,32	5,24	5,51	13,30	13,49
изо-C ₄ H ₉	74,4	96—97	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	62,45	62,71	7,43	7,44	5,24	5,09	13,30	13,33
C ₅ H ₁₁	80,1	103—104	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	63,58	63,60	7,76	7,57	4,93	4,74	12,52	12,59
изо-C ₅ H ₁₁	74,7	90—91	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	63,58	63,60	7,76	7,70	4,93	4,68	12,52	12,79
C ₆ H ₁₃	78,5	106—107	C ₁₆ H ₂₄ ClNO ₂	65,61	64,69	8,12	8,35	4,74	4,94	11,91	12,18
C ₇ H ₁₅	81,4	112—113	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	65,58	65,77	8,34	8,34	4,49	4,79	11,07	10,97

Вызываемые судороги оценивались по трехбалльной системе: 3 балла (+++) — сильные судороги, 2 (++) — судороги средней силы и 1 (+) — слабые судороги. Критерием противосудорожного эффекта по методике электрошока принималось отсутствие тонической экстензорной фазы припадка.

Данные по изучению 11 препаратов (в том числе хлоракона), приведенные в таблице 3, свидетельствуют о том, что вещества не оказывают влияния на ареколиновый тремор у мышей. В отношении никотиновых судорог наблюдается определенная активность: так, *л*-метоксипроизводное вызывает судороги средней силы, а увеличение алкоксирадикала повышает противосудорожную активность. Вещество с этоксирадикалом в дозе 220 мг/кг почти полностью предупреждает появление судорог и по силе действия равно хлоракону. Дальнейшее увеличение радикала снижает активность препаратов. Что же касается действия на коразоловые судороги, то в этом случае также слабо действуют только первые два вещества этого ряда с метокси- и этоксирадикалами.

Исследование противосудорожной активности этой группы веществ при электрическом раздражении показывает, что введение препаратов с метокси-, пропокси-, амилокси- и гексилоксирадикалами

вызывает нетипичное течение судорожного припадка, однако они по силе действия резко уступают хлоракону.

Таким образом, введение алкоксирадикалов в пара-положение хлоракона снижает противосудорожную активность последнего.

Таблица 3 Экспериментальная часть

№ пре- паратов	R	Противосудорожная активность		
		нико- тина	кора- зола	ареко- лина
7313	CH ₃ O	++	++	+++
7314	C ₂ H ₅ O	+	++	+++
7315	C ₃ H ₇ O	++	+++	+++
7457	изо-C ₃ H ₇ O	+++	++	+++
7316	C ₄ H ₉ O	+++	+++	+++
7753	изо-C ₄ H ₉ O	+++	+++	+++
7498	C ₅ H ₁₁ O	+++	+++	+++
7499	изо-C ₅ H ₁₁ O	+++	+++	+++
7458	C ₆ H ₁₃ O	+++	+++	+++
7459	C ₇ H ₁₅ O	+++	+++	+++
хлоракол		+	+	+++

n-Гексилоксибензиламин.

В круглодонную колбу помещают 0,4 моля алюмогидрида лития в 600 мл абсолютного эфира и при перемешивании вносят 0,2 моля амида *n*-гексилоксибензойной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5 часов, после чего при охлаждении льдом и перемешивании медленно приливают 80 мл воды. Отсасывают осадок, многократно промывают эфиром. Эфирный раствор высу-

шивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме в токе азота, так как амин быстро превращается в карбонат.

n-Гексилоксибензиламид β -хлорпропионовой кислоты. В круглодонную колбу помещают 9,1 моля *n*-гексилоксибензиламина в 25 мл хлористого метилена и охлаждают в бане со льдом (0–5°). Прилив раствор 4,2 г едкого натра в 25 мл воды, энергично перемешивают и по каплям добавляют 0,103 моля хлорангидрида β -хлорпропионовой кислоты так, чтобы температура смеси не превышала 10°; pH среды держится на уровне 7,5–8. Далее перемешивание продолжают при комнатной температуре еще 2 часа. Кристаллический осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70%-ного спирта. Из маточника, промытого водой до нейтральной реакции, выделяют дополнительное количество продукта.

В ы в о д ы

С целью изучения противосудорожных свойств получено 10 *n*-алкоксибензиламидов β -хлорпропионовой кислоты и промежуточные *n*-изобутоксид-, амилокси-, гексилокси- и гептилоксибензиламины.

Данные фармакологических исследований показали, что введение алкоксирадикала в пара-положение ароматического ядра хлоракона резко снижает противосудорожную активность последнего.

Ս. Լ. Մճոյան, Մ. Գ. Ճիճկեւ և Կ. Ե. Հակոբյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVI. 3-Քլորպրոպիոնաթթվի մի բունի պ-ալկոքսիբենզիլամիդները որպես հնարավոր հակացնցումային նյութեր

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ինչնիով β -քլորպրոպիոնաթթվի բենզիլամիդի (քլորակոն) ցուցարեքած հակացնցումային ակտիվութիւննից և նպատակ ունենալով ստանալ նոր ակտիվ միացութիւններ, ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված է β -քլորպրոպիոնաթթվի պ-ալկոքսիբենզիլամիդների սինթեզ և ուսումնասիրված է ալկոքսի խմբերի ազդեցութիւնը բենզիլամիդների հակացնցումային ակտիվութիւնն վրա:

β -Քլորպրոպիոնաթթվի պ-ալկոքսիբենզիլամիդներն ստացված են համապատասխան ամինների և β -քլորպրոպիոնաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդմամբ, մեթիլենքլորիդի միջավայրում, իսկ ալկոքսիբենզիլամիդները սինթեզված են պ-ալկոքսիբենզոլական թթուների ամիդները լիթիումի ալլումահիդրիդով վերականգնելով:

Ստացված են β -քլորպրոպիոնաթթվի 10 պ-ալկոքսիբենզիլամիդներ, որոնց ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւնները ցույց են տալիս, որ քլորակոնի արոմատիկ օղակի պարա դիրքում ալկոքսիխմբի ներմուծումն իջեցնում է վերջինիս հակացնցումային ակտիվութիւնը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

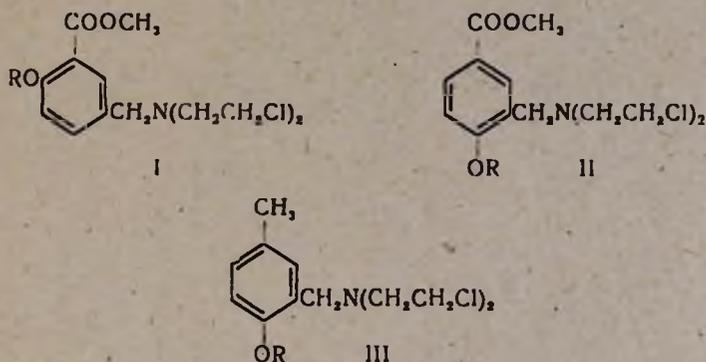
1. Ա. Լ. Մճոյան, Կ. Ե. Բաբյան, Ա. Ա. Դոխիյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 273 (1958); Ա. Լ. Մճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Լ. Սաթյան, там же 11, 281, 429 (1958); Ա. Լ. Մճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դոխիյան, там же 11, 357 (1958); 14, 369 (1961); Ա. Լ. Մճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Օգանեսյան, там же 11, 363 (1958); Ա. Լ. Մճոյան, Մ. Ա. Կալդրիկյան, там же 12, 55 (1959); Ա. Լ. Մճոյան, Կ. Ե. Օգանջանյան, там же 12, 291 (1959); Ա. Լ. Մճոյան, Շ. Գ. Ագաբալյան, там же 12, 370 (1959); Ա. Լ. Մճոյան, Ա. Ա. Արայան, Կ. Ե. Օսեպյան, там же 14, 158 (1961); Ա. Լ. Մճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան, там же 14, 363 (1961).
2. Կ. Կ. Կոչետկով, Կ. Ե. Դուբելկին, ЖОХ 26, 2612 (1956).
3. Ա. Լ. Մճոյան, Կ. Ե. Բաբյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 351 (1958):

УДК 541.697 -- 547.416

А. А. Ароян, С. А. Саркисян и Н. Х. Хачатрян

Синтез некоторых замещенных бензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов

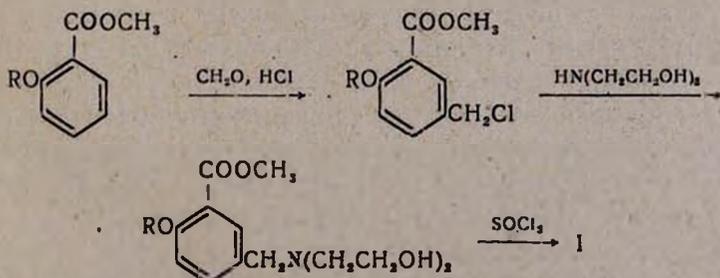
Ранее нами был синтезирован ряд 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов [1]. Продолжая исследования в этом направлении, мы синтезировали соединения с общими формулами I, II и III:



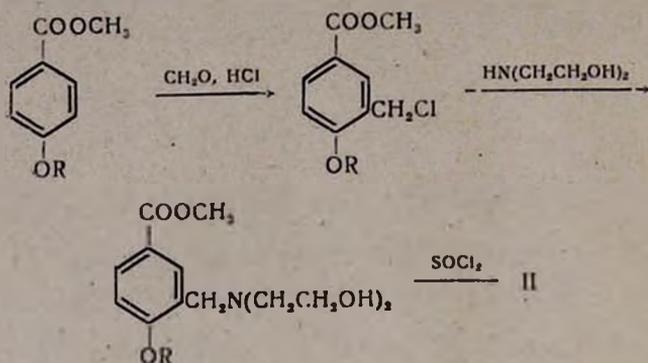
R = CH₃; C₂H₅; C₃H₇; изо-C₃H₇; C₄H₉; изо-C₄H₉; C₅H₁₁; изо-C₅H₁₁

Эти соединения являются структурными аналогами синтезированных в последние годы веществ, отдельные представители которых, благодаря высокой активности против некоторых видов опухолей у экспериментальных животных, предложены для клинического применения: эмбитол — смесь *п*- и *о*-ксилил-бис-(β-хлорэтил)-аминов [2], хлорамбуцил — *п*-бис-(β-хлорэтил)-аминофенилмасляная кислота [3] и т. д. [4].

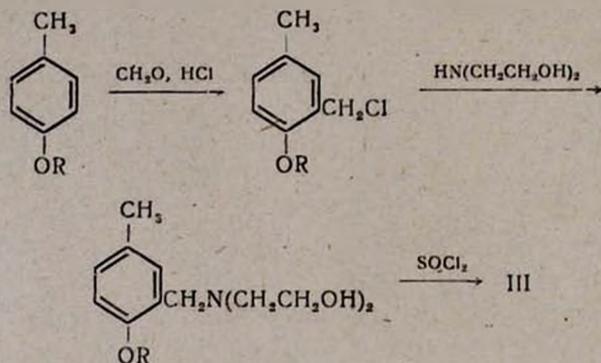
Синтез 4-алкокси-3-карбметоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов (I) проведен по схеме:



2-Алкокси-5-карбметоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-амины (II) синтезируются следующим образом:



Синтез 2-алкокси-5-метилбензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов (III) проведен исходя из алкиловых эфиров *п*-крезола по существующей схеме:



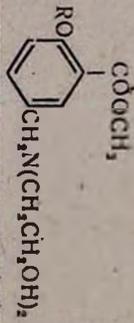
Экспериментальная часть

3-Карбметокси-4-алкоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-амины. Смесь 0,1 моля метилового эфира 2-алкокси-5-хлорметилбензойной кислоты [5], 0,2 моля диэаноламина и 40—50 мл абсолютного диоксана нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем в вакууме водоструйного насоса отгоняют диоксан, к содержимому колбы приливают 25 мл воды, насыщают поташом, приливают 5 мл 50%-ного раствора едкого натра и многократно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. После небольшой промежуточной фракции перегоняются соответствующие 3-карбметокси-4-алкоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-амины (табл. 1).

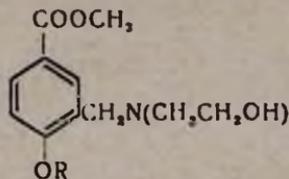
2-Алкокси-5-карбметоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-амины синтезированы аналогично из 0,1 моля метилового эфира 3-хлорметил-4-алкоксибензойной кислоты [6] и 0,2 моля диэаноламина в среде 50 мл абсолютного диоксана (табл. 2).

2-Алкокси-5-метилбензил-бис-(β-оксиэтил)-амины получены аналогично из 0,1 моля 2-алкокси-5-метилбензилхлорида [7] и 0,2 моля диэаноламина в среде 50 мл абсолютного диоксана (табл. 3).

Таблица 1



R	Молекулярные формулы	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ		в °о			
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
CH ₃	C ₁₄ H ₂₁ NO ₅	50,0	230—232/4	1,1225	1,5350	73,97	73,54	59,08	59,34	7,74	7,47	4,74	4,94
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₃ NO ₅	51,0	235—237/4		т. пл. 84°			60,24	60,58	7,78	7,79	4,84	4,71
C ₂ H ₇	C ₁₆ H ₂₅ NO ₅	50,2	243—245/4		т. пл. 54°			61,70	61,71	8,37	8,09	4,92	4,49
C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₇ NO ₅	50,4	245—247/3	1,1420	1,5290	87,82	87,39	63,09	62,74	8,50	8,36	4,16	4,30
изо-C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₇ NO ₅	55,1	242—244/3	1,1608	1,5310	86,72	87,39	62,59	62,74	8,60	8,36	4,52	4,30
C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₉ NO ₅	45,2	250—252/4	1,1233	1,5231	92,29	92,01	64,31	63,69	8,24	8,61	4,32	4,12
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₉ NO ₅	46,4	240—242/4	1,1316	1,5250	91,92	92,01	62,97	63,69	8,27	8,61	4,43	4,12



R	Молекулярные формулы	Выход в %	Т. пл. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR
						найденно
CH_3	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_5$	58,2	233—235/2	1,8250	1,5350	73,97
C_2H_5	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_5$	64,0	237—240/3	1,1926	1,5430	78,50
C_3H_7	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_5$	45,1	240—243/3	1,1567	1,5260	82,61
н- C_3H_7	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_5$	69,0	241—243/3	1,1644	1,5367	83,43
C_4H_9	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_5$	53,0	245—248/3	1,1587	1,5340	87,30
н- C_4H_9	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_5$	61,0	246—248/3	1,1540	1,5290	86,85
C_5H_{11}	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_5$	56,6	248—250/3	1,1536	1,5300	90,87
н- C_5H_{11}	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_5$	51,6	248—250/3	1,1291	1,5310	93,00

Таблица 2

D	А п а л л и з в %					
	C		H		N	
	найдею	вычис- дею	найдею	вычис- дею	найдею	вычис- дею
73,54	60,11	59,34	7,22	7,47	5,30	4,94
78,20	60,48	60,58	7,95	7,79	4,82	4,71
82,77	61,47	61,71	8,08	8,09	4,81	4,49
82,77	62,13	61,71	8,03	8,09	4,77	4,49
87,39	62,90	62,74	8,43	8,36	4,55	4,30
87,39	62,90	62,74	8,46	8,36	4,81	4,30
92,01	63,92	63,69	8,35	8,61	4,47	4,12
92,01	63,31	63,69	8,97	8,61	4,32	4,12

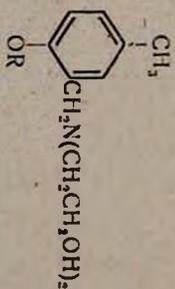
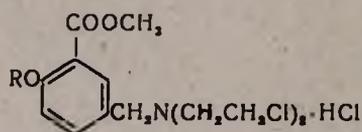


Таблица 3

R	Молекулярные формулы	Выход в %	Т. кип. в С.М.Д.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	71,8	182—184/3	1,1278	1,5359	66,16	67,26	65,57	65,24	8,48	8,84	5,99	5,85
C_2H_5	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	70,1	186—188/3	1,0839	1,5290	72,08	71,88	66,12	66,37	9,32	9,15	5,86	5,52
C_3H_7	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	80,9	196—198/4	1,0716	1,5262	76,61	76,50	67,52	67,38	9,17	9,42	5,50	5,23
изо- C_3H_7	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	73,3	180—182/2	1,0676	1,5261	76,88	76,50	67,69	67,38	9,42	9,42	5,58	5,23
C_4H_9	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_3$	76,3	198—200/3	1,0863	1,5230	79,13	81,12	68,13	68,29	9,37	9,67	4,74	4,97
изо- C_4H_9	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_3$	81,5	196—198/3	1,0681	1,5221	81,09	81,12	68,26	68,29	9,80	9,67	5,07	4,97
C_5H_{11}	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_3$	65,1	204—206/3	1,0554	1,5190	84,96	85,74	68,88	69,11	9,71	9,89	4,87	4,74
изо- C_5H_{11}	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_3$	70,4	208—210/3	1,0512	1,5290	86,67	85,74	69,34	69,11	9,69	9,89	5,03	4,74

Хлоргидраты 3-карбметокси-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,1 моля соответствующего 3-карбметокси-4-алкоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-амина и 40—50 мл абсолютного бензола. При перемешивании и охлаждении льдом из капельной воронки медленно приливают 0,4 моля хлористого тионила. Реакционную смесь умеренно нагревают на водяной бане в течение 16—18 часов. Затем отгоняют бензол, выпавший осадок тщательно промывают абсолютным эфиром. Обычно при этом получают чистые белые кристаллы с четкой температурой плавления. При необходимости дальнейшего очищения кристаллов их растворяют в 25—30 мл воды, насыщают поташом (охлаждение), приливают несколько капель 50%-ного раствора едкого натра и 3—4 раза экстрагируют эфиром. После высушивания эфирного экстракта над безводным сульфатом натрия фильтруют и к фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Полученный хлоргидрат фильтруют и промывают абсолютным эфиром (табл. 4).

Таблица 4

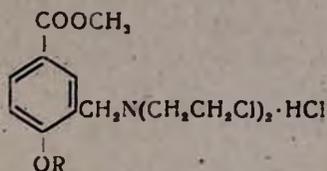


R	Молекулярные формулы	Выход в %	Анализ Cl в %		Т. пл. в °С
			найдено	вычислено	
CH ₃	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ NO ₂	94,1	29,62	29,82	178--179
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₂ NO ₂	96,2	28,89	28,69	155—156
C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ NO ₂	97,4	27,44	27,64	115—117
C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ NO ₂	95,6	27,24	26,67	85—87
изо-C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ NO ₂	97,2	26,12	26,67	115—117
изо-C ₆ H ₁₁	C ₁₉ H ₂₈ Cl ₂ NO ₂	95,8	26,11	25,76	100—102

Хлоргидраты 2-алкокси-5-карбметоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов синтезированы аналогичным образом из 0,1 моля 2-алкокси-5-карбметоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-амина и 0,4 моля хлористого тионила в среде 40—50 мл абсолютного бензола (табл. 5).

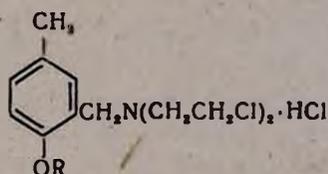
Хлоргидраты 2-алкокси-5-метилбензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов получены аналогично из 0,1 моля 2-алкокси-5-метилбензил-бис-(β-оксиэтил)-амина и 0,4 моля хлористого тионила в среде 40—50 мл абсолютного бензола (табл. 6).

Таблица 5



R	Молекулярные формулы	Выход в %	Анализ Cl в %		Т. пл. в °С
			найдено	вычислено	
CH ₃	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ NO ₃	95,5	29,53	29,82	158—160
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₂ NO ₃	95,2	28,70	28,69	162—164
C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ NO ₃	97,3	28,09	27,64	124—126
изо-C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ NO ₃	96,5	27,49	27,64	120—122
C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ NO ₃	98,0	26,67	26,67	142—143
изо-C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ NO ₃	98,3	26,44	26,67	152—153
C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ NO ₃	90,0	25,35	25,76	121—123
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ NO ₃	91,0	26,09	25,76	138—140

Таблица 6



R	Молекулярные формулы	Выход в %	Анализ Cl в %		Т. пл. в °С
			найдено	вычислено	
CH ₃	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₂ NO	95,2	34,13	34,01	91—92
C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₂ NO	97,0	32,87	32,55	118—119
C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₂ NO	96,1	31,01	31,21	145—146
изо-C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₂ NO	95,3	31,67	31,21	107—108
C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ NO	90,4	30,21	29,98	112—114
изо-C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ NO	97,7	30,07	29,98	109—110
C ₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₂₈ Cl ₂ NO	97,5	28,68	28,84	101—102
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₂₈ Cl ₂ NO	92,5	28,90	28,84	102—104

Выводы

Взаимодействием метиловых эфиров 2-алкокси-5-хлорметил- и 4-алкокси-3-хлорметилбензойных кислот, а также 2-алкокси-5-метилбензилхлоридов с диэтаноломином синтезировано 23 замещенных бензил-бис-(β -оксиэтил)-амина.

С целью испытания противоопухолевого действия исходя из полученных бис-(β -оксиэтил)-аминов действием хлористого тионила синтезировано 6 4-алкокси-3-карбметоксибензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов, 8 2-алкокси-5-карбметоксибензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов и 8 2-алкокси-5-метилбензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 V 1964

Հ. Ա. Հարոյան, Ս. Ս. Սարգսյան և Կ. Խ. Խաչատրյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲԵՆԶԻԼ-ԲԻՍ-(β -ՔԼՈՐԷԹԻԼ)-ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով բենզիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինների բնագավառում կատարվող մեր հետազոտությունները, ներկա աշխատանքում սինթեզի ենթադրված բենզիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամիններ, որոնք բենզիլային խմորի տարբեր դիրքերում պարունակում են արլոքսի, կարբալկոքսի և մեթիլ սադիկալներ (I, II, III):

Այս միացություններն էմբիտոլի (պ- և օ-քսիլիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինների խառնուրդը), քլորամբացիլի (պ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամին) կառուցվածքային համամասներն են և հետաքրքրություն են ներկայացնում հակաուռուցքային ադոպտիվային ուսումնասիրության տեսակետից:

Այդ նյութերի սինթեզը իրականացված է ինչպես համապատասխան քլորմեթիլածանցյալներից: Նրանց և դիէթանոլամինի փոխներդրոնությունը ստացել ենք բիս-(β -օքսիէթիլ)-ամինների, որոնք թիոնիլի քլորիդի ներգործությունը վերածվել են համապատասխան բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինների:

Ընդամենը սինթեզված է 23 տեղակալված բենզիլ-բիս-(β -օքսիէթիլ)- (ադրուսակներ 1—3) և 22 տեղակալված բենզիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամիններ (ադրուսակներ 4—6):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Р. Ш. Аршакян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 491 (1963).
2. Л. Б. Раш, К. А. Корнеев, Укр. хим. журнал 23, 637 (1957).
3. J. L. Everet, I. I. Roberts, W. C. J. Ross, J. Chem. Soc. 1953, 2386; R. W. Rundless, J. Grizzle, Am. J. Med. 27, 424 (1959).
4. W. A. Skinner, A. P. Martinez, B. R. Baker, J. Org. Chem. 26, 152 (1961); W. A. Skinner, M. G. M. Schelstraete, B. R. Baker, J. Org. Chem. 26, 1554 (1961); W. A. Skinner, A. P. Martinez, H. F. Gram, L. Goodman, B. R. Baker, J. Org. Chem. 26, 148 (1961).
5. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 373 (1963).
6. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 157 (1962).
7. А. А. Ароян, С. Г. Туманян, Г. А. Арзоян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 53, 45 (1956).

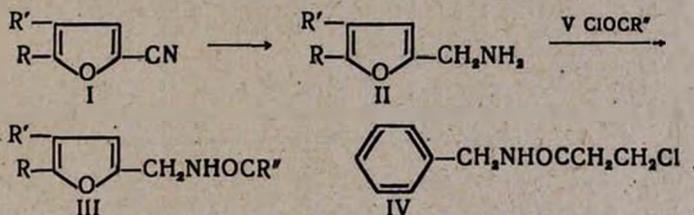
УДК 541.697 + 542.951.1 + 547.722.6

А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Н. Е. Акопян и Л. П. Соломина

Исследования в области производных фурана

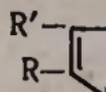
XXXII. Некоторые замещенные фурфуриламиды

Разработанные ранее методы получения замещенных фурфурил-аминов (II) из соответствующих цианфуранов (I) [1] позволяют осуществить на их основе синтез некоторых физиологически активных амидов. Получены амиды строения (III), являющиеся структурным видоизменением препарата хлоракон (IV), в которых между амидным азотом и бензильной группой находится фурфурильный остаток [2]. В продолжение прежних работ [3] с целью изучения зависимости противосудорожных свойств от строения нами изменялись как заместители в фурановом ядре, так и кислотный остаток:



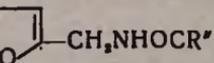
Замещенные амиды (табл. 1) получались взаимодействием 4,5-замещенных фурфуриламинов (II) с хлорангидридами хлоруксусной, β-хлорпропионовой и *п*-нитробензойной кислот (V). Реакция проводилась в бензольном растворе в присутствии оснований (триэтиламина, карбоната натрия) и без них. При наличии в реакционной среде триэтиламина или соды конечные продукты получались с лучшими выходами. Синтезированные амиды, являющиеся бесцветными кристаллическими веществами, были перекристаллизованы из бензола или смеси равных объемов бензола с петролейным эфиром.

При получении 5-*п*-метоксибензилфурфуриламида *п*-нитробензойной кислоты нами были выделены два вещества с т. пл. 131 и 142°C. После многократной перекристаллизации температуры плавления не изменялись. Вещество с т. пл. 131—133° получалось при взаимодействии амина с хлорангидридом кислоты в отсутствие карбоната натрия; небольшое количество его выделялось также при перекристаллизации амида, полученного в присутствии основания, наряду с веществом с т. пл. 142°. Элементарный состав обоих соединений — C₂₀H₁₈N₂O₅. Для доказательства идентичности полученных соединений и их чистоты вещества хроматографировались в тонком слое окиси алюминия. Хро-



R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °С
$C_6H_5CH_2$	H	CH_2Cl	85	80—81
<i>n</i> - $CH_2C_6H_4CH_2$	H	CH_2Cl	72,4	79—80
<i>n</i> - $CH_2OC_6H_4CH_2$	H	CH_2Cl	68,3	66—67
CH_3	$C_6H_5CH_2$	CH_2Cl	72	82—83
$C_6H_5CH_2$	H	CH_2CH_2Cl	90	90—91
<i>n</i> - $CH_2C_6H_4CH_2$	H	CH_2CH_2Cl	93	97—98
<i>n</i> - $CH_2OC_6H_4CH_2$	H	CH_2CH_2Cl	85	65—66
CH_3	$C_6H_5CH_2$	CH_2CH_2Cl	71,4	108—109
$C_6H_5CH_2$	H	<i>n</i> - $C_6H_4NO_2$	84	130—132
<i>n</i> - $CH_2C_6H_4CH_2$	H	<i>n</i> - $C_6H_4NO_2$	83,4	141—142
<i>n</i> - $CH_2OC_6H_4CH_2$	H	<i>n</i> - $C_6H_4NO_2$	71	142—143
<i>n</i> - $CH_2OC_6H_4CH_2$	H	<i>n</i> - $C_6H_4NO_2$	55	131—133
CH_3	$C_6H_5CH_2$	<i>n</i> - $C_6H_4NO_2$	80	130—131

Таблица 1



R _f	Молекулярная формула	А н а л и з в %							
		С		Н		N		Cl	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
0,55	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₂					5,49	5,31	13,42	13,46
0,58	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₂					5,15	5,04	12,73	12,77
0,53	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₂					4,70	4,76	11,91	12,08
0,58	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₂					4,82	5,04	12,98	12,77
0,48	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₂					5,27	5,04	12,92	12,77
0,51	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂					4,60	4,80	12,21	12,17
0,48	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂					4,82	4,55	11,27	11,53
0,52	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂					4,61	4,80	12,32	12,16
0,54	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂	67,58	67,84	4,49	4,79	7,92	8,03	—	—
0,60	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,81	68,57	5,53	5,17	7,76	7,99	—	—
0,57	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	65,77	65,56	4,94	4,95	7,95	7,65	—	—
0,57	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	65,68	65,56	4,89	4,95	7,83	7,65	—	—
0,63	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,33	68,57	5,49	5,17	8,18	7,99	—	—

Никотин (основание) вводился мышам внутривбрюшинно в дозе 10 мг/кг, ареколин (бромистоводородный) — подкожно в дозе 15 мг/кг, коразол — подкожно в дозе 80 мг/кг веса.

Препараты вводились внутривбрюшинно в виде коллоидной взвеси (в 0,5%-ном коллоидном растворе) в дозе 200 мг/кг за 50—60 минут до введения судорожных препаратов или до нанесения электрического раздражения по методике электрошока. Данные показали, что изученные соединения не оказывают влияния на коразоловые и ареколиновые судороги у мышей. Против никотиновых судорог некоторую активность проявили соединения с 5-метил-4-бензильным радикалами у фуранового ядра, которые в определенной степени уменьшали и ослабляли судороги после введения никотина.

Изученные соединения в основном не влияли на судорожный припадок, вызванный электрическим раздражением; только после введения некоторых соединений судорожный припадок протекал нетипично. Фаза тоновой экстензии, обычно преобладающая в картине такого припадка, у части животных отсутствовала и припадок приобретал клонический характер.

По своей активности эти соединения уступали хлоракону. Очевидно, видоизменение структуры хлоракона приводит к уменьшению противосудорожной активности.

Экспериментальная часть

Амиды β-хлорпропионовой и хлоруксусной кислот (табл. 1).

К раствору 0,05 моля хлорангидрида в 30 мл безводного бензола при перемешивании прибавляют из капельной воронки раствор 0,05 моля замещенного фурфуриламина и 0,055 моля тривтиламина в 50 мл безводного бензола. Смесь перемешивают 15—20 минут при комнатной температуре, затем нагревают на водяной бане при легком кипячении смеси в течение трех часов. Осадок отделяют, раствор промывают 30 мл 5%-ной соляной кислоты и сушат безводным сульфатом натрия. Бензол удаляют, осадок перекристаллизовывают из смеси бензол-петролейный эфир (1:1). Если вещество окрашено, то его перекристаллизовывают из той же смеси после предварительного кипячения с 3 г активированного угля.

Амиды п-нитробензойной кислоты (табл. 1). К раствору 0,05 моля хлорангидрида п-нитробензойной кислоты прибавляют по каплям 0,05 моля замещенного фурфуриламина. По окончании прибавления смесь перемешивают 30 минут при комнатной температуре, затем, добавив 0,05 моля измельченного карбоната натрия, нагревают в течение трех часов на водяной бане при кипении смеси. Остальную обработку ведут аналогично предыдущему опыту. Перекристаллизовывают вещество из безводного бензола.

Аммонолиз эфиров замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VI). К 700 мл 18%-ного аммиака прибавляют 0,1 моля сложного эфира (VI) и при эффективном перемешивании нагревают реакционную смесь на водяной бане при 40—50° в течение 2—2,5 часов. По охлаждении образовавшиеся кристаллы амида фильтруют и перекристаллизовывают [1]. Водный слой обрабатывают разбавленной (1:1)

соляной кислотой до кислой реакции и выделившуюся кислоту отделяют. Восстановление амьда (VII) до амина (II) производят по описанной методике [1].

Хроматография. Все полученные амиды хроматографировались в тонком незакрепленном слое окиси алюминия активности II [9]. В качестве подвижной фазы использована система бензол—ацетон (10:1). Температура среды колебалась в пределах 25—28°. Длина пробега подвижной фазы составляла примерно 15—16 см. Пятна проявлялись йодом.

В ы в о д ы

Синтезированы амиды хлоруксусной, β -хлорпропионовой, *n*-нитробензойной кислот с 4,5-замещенными фурфуриламидами и проведено хроматографическое исследование полученных веществ.

Изучение противосудорожной активности синтезированных соединений показало, что они значительно уступают хлоракону.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 V 1964

Ս. Լ. ՄՆՁՅՈՒՄԵՆ, Է. Ս. ՄՐԱՐՁԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱԿԱԲՅԱՆ և Լ. Պ. ՍՈՒՐՄԻՃԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՍՈՒՄ

XXXII. Մի բանի տեղակալված ֆուրֆուրիլամիդների

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մշակված ֆուրֆուրիլամիդների սինթեզը համապատասխան ցիանֆուրաններից թույլ է տալիս իրագործել ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միջանի ամիդների ստացումը:

Ամիդներն ստացվում են ամինների և քլորքացախաթթվի, β -քլորպրոպիոնաթթվի, պ-նիտրոբենզոլական թթվի քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ: Ստացված բոլոր ամիդները բյուրեղային նյութեր են: պ-նիտրոբենզոլական թթվի 5-պ-մեթօքսիբենզիլֆուրֆուրիլամիդի ստացման ժամանակ անջատված են այդ նյութի երկու բյուրեղային ձևերը, որոնց հալման կետերն են՝ 131—133° և 142°:

Ստացված ամիդների մաքրութունը հաստատված է ալյումինիումի օքսիդի բարակ շերտի վրա քրոմատոգրաֆիայով:

Ստացված միացությունների հակացնցումային ակտիվության ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանք զիջում են քլորակոնին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, А. Е. Калайджян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 89 (1964).

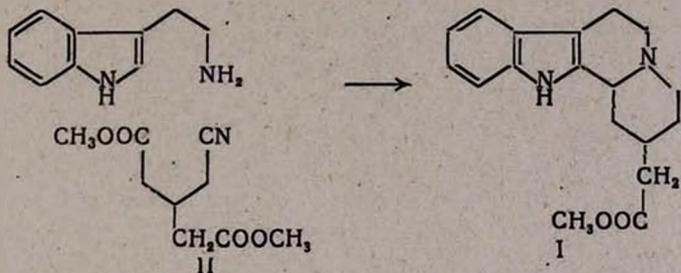
2. B. K. Harned, R. W. Cunningham, M. C. Clarn, M. Kane, F. Smith, R. Vessey, N. Juda, F. Zabrausky, J. Pharmacol. 107, 403 (1953).
3. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 363 (1961); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, там же 157.
4. M. Protiva, Z. J. Vejdelek, M. Rajsner, Coll. Czech. Chem. Commun. 28, 629 (1963).
5. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Усп. химии 32, 823 (1963).
6. А. А. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, ДАН АрмССР 25, 133 (1957).
7. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Калайджян, Л. Э. Казарян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 175 (1963).
8. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 435 (1959).
9. H. Brockman, H. Schodder, Ber. 74, 73 (1941).

УДК 542.91 + 547.461.4

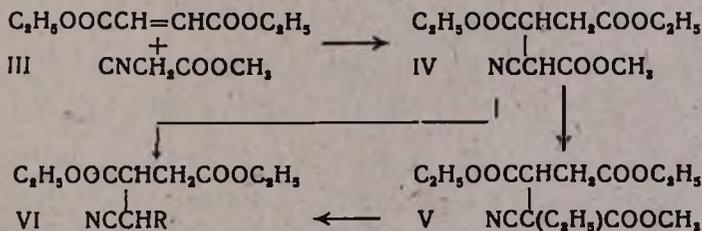
Յ. Ա. Մարկարյան

Синтез тетрациклических систем индольных алкалоидов

Одним из путей построения тетрациклических систем индольных алкалоидов (I) является конденсация эфиров замещенных глутаровых кислот (II) с триптамином [1]. При использовании вместо триптамина 3,4-диметоксифенилэтиламина этим же путем синтезирован ряд алкалоидов изохинолинового ряда [2,3]:

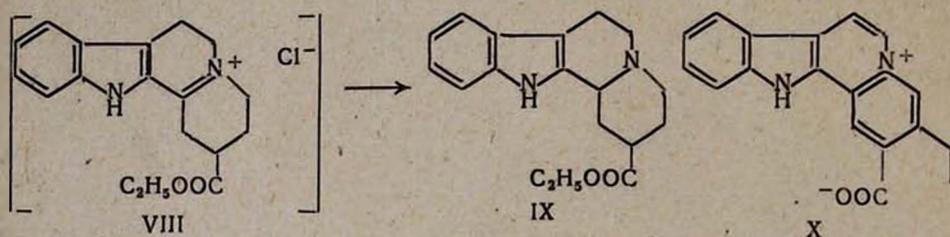
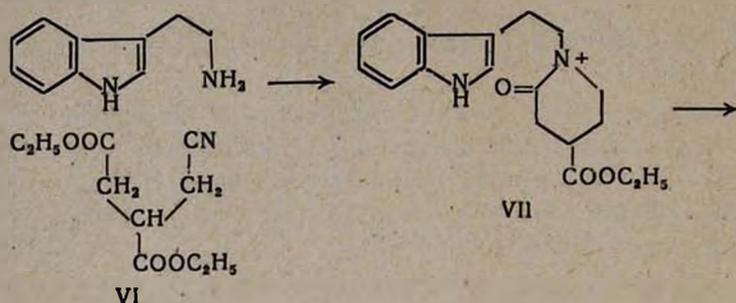


Эфиры замещенных глутаровых кислот синтезируются из глутаконового эфира, который в свою очередь получается через ряд стадий из лимонной кислоты [2]. Нами исследован путь построения тетрациклических систем исходя из триптамина и эфиров замещенных янтарных кислот (VI), получающихся из диэтилового эфира малеиновой кислоты (III) по схеме:



Конденсацией малеинового эфира (III) с эфиром циануксусной кислоты [4] получается диэтиловый эфир α -циан-(карбметоксиметил)-янтарной кислоты (IV). Алкилированием трикарбонового эфира (IV) йодистым этилом в присутствии алкоголята натрия получается диэтиловый эфир α -(α' -циан- α' -карбметокси)-пропийантарной кислоты (V), омылением и декарбоксилированием которого получается диэтиловый эфир

α -(α' -циан)-пропилянтарной кислоты (VI, R=C₂H₅). Подобным же омылением и декарбоксилированием трикарбонового эфира (IV) синтезируют диэтиловый эфир α -цианметилянтарной кислоты (VI, R=H). Восстановительной конденсацией последнего с триптамином в присутствии скелетного никелевого катализатора получен индолилэтилпиперидон (VII) с температурой плавления 123—125°. Индивидуальность его доказана хроматографией в тонком слое окиси алюминия; хроматография выявила одно пятно.



Уф-спектр* индолилэтилпиперидона (VII) свидетельствует о наличии индольного хромофора. Циклизацией по Бишлеру-Напиральскому с помощью хлорокиси фосфора из (VII) получен хлорид четвертичного основания (VIII) — аморфное вещество красно-коричневого цвета. Последнее гидрируют в автоклаве до тетрациклической структуры (IX), которая была охарактеризована в виде оксалата с т. пл. 210—211°. Выявление одного пятна хроматографией в тонком слое подтверждает отсутствие примесей.

В синтезированной тетрациклической структуре (IX) в отличие от (I) в положении 15 вместо остатка эфира уксусной кислоты находится карбоксильная группа.

Таким образом, разработанный путь синтеза приемлем для получения алкалоидов типа флавокарпина (X); структура IX является гидрированным аналогом дезэтилфлавокарпина.

Экспериментальная часть**

Диэтиловый эфир α -(цианкарбметоксиметил)янтарной кислоты (IV). К 39 г диэтилового эфира малеиновой кислоты и 65 г метилового эфира циануксусной кислоты в 150 мл

* Уф-спектр снят Л. В. Хажакяном.

** Экспериментальная часть выполнена с участием А. В. Казарян.

безводного метилового спирта при перемешивании и равномерном кипении смеси по каплям прибавляют в течение 11—12 часов раствор алкоголята натрия, полученный из 3 г натрия и 50 мл безводного метилового спирта. По окончании реакции растворитель удаляют, к остатку приливают 30—40 мл воды и вещество извлекают тремя порциями эфира по 80—100 мл. Соединенный эфирный экстракт сушат сернистым натрием, растворитель удаляют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 56,0 г (93,4%), т. кип. 132—135°/1 мм; d_4^{20} 1,1326; n_D^{20} 1,4450. MR_D найдено 63,74; вычислено 62,33. Найдено %: С 53,20; Н 6,02; N 5,00. $C_{12}H_{17}O_6N$. Вычислено %: С 53,13; Н 6,31; N 5,16

Диэтиловый эфир α -(α' -циан- α' -карбметокси) пропилянтарной кислоты (V). К раствору алкоголята натрия, полученному из 2,7 г натрия и 150 мл безводного метилового спирта, прибавляют 27 г этилового эфира α -(цианкарбметоксиметил)-янтарной кислоты и 19 г йодистого этила. Смесь кипятят на водяной бане при перемешивании в течение 4—4,5 часов. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 50—60 мл воды, а маслообразный продукт извлекают тремя порциями эфира по 100—120 мл. Эфирный экстракт сушат безводным сульфатом натрия и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 19,6 г (65,3%); т. кип. 140—142°/1 мм; d_4^{20} 1,1755; n_D^{20} 1,4530 MR_D найдено 72,52; вычислено 68,82. Найдено %: С 56,04; Н 7,34; N 4,74. $C_{14}H_{21}O_6N$. Вычислено %: С 56,17; Н 7,07; N 4,68.

Диэтиловый эфир α -цианметилянтарной кислоты (VI, R=H). К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 3,0 г натрия и 50 мл безводного метилового спирта, прибавляют 35 г диэтилового эфира α -(цианкарбметоксиметил)-янтарной кислоты (IV). Смесь перемешивают при комнатной температуре 30 минут, затем прибавляют 2,4 г воды, продолжают перемешивание в течение часа и оставляют на 10—12 часов. Далее при перемешивании и кипении смеси нагревают 30—40 минут. Спирт отгоняют, остаток растворяют в 30 мл воды и извлекают эфиром (три раза по 40 мл). Экстракт сушат сернистым натрием и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме, получая обратно около 5 г непрореагировавшего исходного эфира (IV). Водный слой при охлаждении (5—6°) обрабатывают 5%-ным раствором соляной кислоты до pH 3—4. Выделившееся масло извлекают эфиром (три раза по 50 мл). Соединенный экстракт сушат сернистым натрием и, отогнав растворитель, остаток декарбоксилируют в вакууме (50 мм) при 170—180°. Нагревание заканчивают после прекращения выделения углекислоты (30—35 минут). Остаток растворяют в 100 мл эфира и обрабатывают насыщенным водным раствором бикарбоната натрия. Эфирный раствор сушат сернистым натрием, растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 9,6 г или 44,6% с учетом 5 г возвращенного эфира (IV). Т. кип. 120—122°/1 мм; d_4^{20} 1,1059; n_D^{20} 1,4410. MR_D найдено 50,91; вычислено

51,43. Найдено %: С 56,57; Н 6,87; N 6,76. $C_{10}H_{13}O_4N$. Вычислено %: С 56,38; Н 7,09; N 6,57.

Диэтиловый эфир α -(α' -циан)-пропилянтарной кислоты (VI, R=C₂H₅) синтезируется аналогично предыдущему соединению. Выход с учетом непрореагировавшего исходного вещества 56%. т. кип. 138°/2 мм; d_4^{20} 1,0800. n_D^{20} 1,4530. M_{RD} найдено 60,22; вычислено 60,67. Найдено %: С 59,07; Н 7,47; N 5,87. $C_{12}H_{19}O_4N$. Вычислено %: С 59,75; Н 7,88; N 5,81.

Этиловый эфир N-[β -(β' -индолил)-этил]-2-пиперидон-4-карбоновой кислоты (VII). Смесь 3,5 г диэтилового эфира α -цианметилантарной кислоты и 4 г триптамина (т. пл. 113—115°) в 120 мл безводного спирта гидрируют в автоклаве в присутствии 1,5 г скелетного никелевого катализатора при давлении водорода 100 атм и 90° в течение 2—2,5 часов. По окончании реакции катализатор отделяют, спирт удаляют в вакууме, остаток растворяют в 100 мл бензола и обрабатывают 5%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции. Бензольный слой сушат сернистым натрием, растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают из смеси бензол—эфир (безводные 1:1). Выход 1,75 г (34%), т. пл. 123—125°. УФ-спектр: λ_{max} 276_{мк} ($\log \epsilon$ 3,56); λ_{min} 246_{мк} ($\log \epsilon$ 3,14). R_f 0,47. Подвижная фаза бензол—спирт (20:1). Найдено %: С 68,40; Н 7,14; N 8,68. $C_{18}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: С 68,76; Н 7,05; N 8,90.

Этиловый эфир 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-[2,3- α]-хинолизин-2-карбоновой кислоты (IX). К раствору 0,9 г индолилэтилпиперидона (VII) в 30 мл безводного толуола прибавляют 2 мл хлорокиси фосфора, смесь кипятят в течение 3—3,5 часов. Растворитель и избыток хлорокиси фосфора удаляют в вакууме, остаток обрабатывают 15—20 мл 6%-ной соляной кислоты. Воду удаляют в вакууме при температуре не выше 40—45°, прибавляют 15 мл безводного спирта и досуха удаляют растворитель. Остаток растворяют в 30 мл безводного спирта и обрабатывают спиртовым раствором аммиака до pH 8—9. Осадок отделяют и после удаления растворителя получают красновато-коричневую массу хлорида четвертичного основания (VIII). Последний гидрируют в автоклаве, в спиртовом растворе (30 мл), в присутствии 1 г скелетного никелевого катализатора под давлением 90—95 атм. и при 55—60° в течение 2 часов. Далее катализатор отделяют, спирт удаляют в вакууме, остаток растворяют в воде. Водный раствор подщелачивают (pH 13—14) и вещество извлекают бензолом (три раза по 20 мл). Бензольный экстракт сушат сульфатом натрия и после обработки эфирным или спиртовым раствором щавелевой кислоты выделяют кристаллический оксалат. Выход 0,78 г (70%). После перекристаллизации из спирта получают бесцветные кристаллы, т. пл. 210—211°. R_f 0,55. Подвижная фаза бензол—спирт (100:1). Найдено %: С 61,89; Н 6,61; N 7,42. $C_{13}H_{22}N_2O_3$ (COOH)₂. Вычислено %: С 61,85; Н 6,18; N 7,21.

Хроматография. Вещества (VII) и (IX) хроматографировались в тонком незакрепленном слое окиси алюминия активности II. Длина пробега подвижной фазы составляла примерно 13—15 см. Пятна проявлялись йодом.

В ы в о д ы

Разработан метод синтеза эфиров замещенных янтарных кислот. Исследован путь построения тетрациклического скелета индольных алкалоидов исходя из диэтилового эфира α -цианметилянтарной кислоты и триптамина.

Институт тонкой органической химии
АН Арм. ССР

Поступило 9 VII 1964

Է. Ա. Մարգարյան

ՏԵՏՐԱՑԻԿԼԻԿ ԻՆԴՈԼԱՅԻՆ ԱԼԿԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տետրացիկլիկ ինդոլային ալկալոիդների ստրուկտուրան կառուցելու նպատակով օգտագործել ենք α -ցիանմեթիլսաթաթթվի դիմեթիլային էսթերի և տրիպտամինի կոնդենսման ռեակցիան (VI, R=H): Այդ նպատակով մշակել ենք տեղակալված սաթաթթուների էսթերների ստացման եղանակ:

Մալեինաթթվի և ցիանքացաթաթթվի էսթերների կոնդենսմամբ ստացել ենք 2-(ցիանկարբոմեթօքսիմեթիլ)-սաթաթթվի դիմեթիլային էսթերը (IV), որը օճառացնելով և դեկարբօքսիլելով փոխարկել ենք տեղակալված սաթաթթվի էսթերի (VI, R=H): Տրիպտամինը կոնդենսելով α -ցիանմեթիլսաթաթթվի դիմեթիլային էսթերի հետ, ստացել ենք ինդոլիլպիլպերիդոն (VII): Բիշլեր-Նապիրալսկու եղանակով վերջինիս ցիկլիզացիայով և կատալիտիկ վերականգնմամբ ստացել ենք (IX) տետրացիկլիկ կառուցվածքը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. П. Евстигнеева, Э. А. Маркарян, Н. А. Преображенский, ЖОХ 31, 2187 (1961); Э. А. Маркарян, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, там же 33, 1123 (1963); E. E. van Tamelen, I. B. Hester, J. Am. Chem. Soc. 81, 3805 (1959)
2. Р. П. Евстигнеева, Р. С. Лившиц, П. И. Захаркин, М. С. Байнова, Н. А. Преображенский, ДАН СССР 75, 539 (1950); ЖОХ 22, 1467 (1952).
3. Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, Tetrahedron 4, 223 (1958); Р. П. Евстигнеева, Н. К. Гаврина, Н. А. Преображенский, ЖОХ 30 1454 (1960).
4. Н. Yasuda, Н. Midorikawa, S. Aoyama, Sci. Papers Phys. Chem. Research 53, 19 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.011

Г. О. Григорян, С. А. Газарян, В. А. Мовсисян и Г. А. Арутюнян

Исследование процесса получения хлористого нитрозила взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой

Хлористый нитрозил применяется в синтезе ряда органических соединений [1]. Поэтому разработка новых схем получения хлористого нитрозила представляет определенный интерес.

Хлористый нитрозил образуется, как известно, при смешении твердого хлорида натрия или калия с азотной кислотой [2—5], NOCl получается также прямым соединением окиси азота и хлора, двуокиси азота и хлористого водорода. Известны и другие способы получения NOCl [3]. В литературе описан промышленный способ получения нитрозилхлорида действием азотной кислоты на хлористый натрий (или калий) или соляную кислоту. Однако этот способ многостадийен и сложен, а потому не получил дальнейшего развития.

Хотя получение NOCl взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой известно давно [3, 4], кинетика данного процесса и технология получения нитрозилхлорида этим способом в литературе не описаны. Данному вопросу и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Кинетика образования NOCl изучалась на лабораторной установке (см. рис. 1).

Сухой газообразный хлористый водород получался приливанием по каплям концентрированной соляной кислоты из делительной воронки (1) к концентрированной серной кислоте в колбе (2). Затем хлористый водород, образование которого регулировалось краном (3), через реометр (4) поступал в реактор (5), где барботировался через нитрозу. Реактор помещался в термостат (6). Газовая смесь, образующаяся в реакторе, поступала в поглотитель с мешалкой (7). Перед началом опыта реактор продувался азотом, после опыта реактор с нитрозой и поглотитель вновь продувались азотом.

Нитрозилсерная кислота готовилась поглощением N_2O , серной кислотой. Отсутствие HNO_3 в нитрозе контролировалось сопоставлением результатов анализа перманганатометрическим и нитрометрическим определением [5, 6].

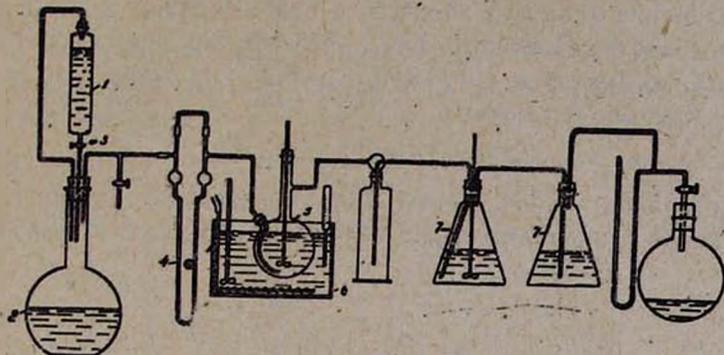
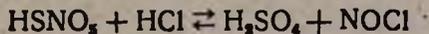


Рис. 1. Схема опытной установки. 1 — делительная воронка для соляной кислоты, 2 — колба для концентрированной серной кислоты, 3 — кран для регулирования подачи соляной кислоты, 4 — реометр, 5 — реактор, 6 — термостат, 7 — поглотитель, 8 — эвакуированная колба.

Для определения состава газовой смеси, выходящей из реактора, была использована обратимость реакции:



Определением количества N_2O в поглотителях устанавливалось количество $NOCl$ в газовой фазе. С этой целью через дрексели, заполненные крепкой серной кислотой, пропускали газовую смесь из реактора. Количество серной кислоты в поглотителях-дрекселях обеспечивало полное поглощение хлористого нитрозила. Количество поглощенного N_2O определялось перманганатометрически.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

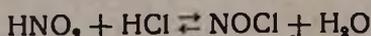
Кинетика процесса взаимодействия нитрозилсерной кислоты с хлористым водородом изучалась в зависимости от кислотности, нитрозности, температуры процесса, скорости газовой смеси и глубины барботажа.

Кислотность нитрозы. Нитроза, не содержащая азотную кислоту, состоит из серной и нитрозилсерной кислот, воды, а также продукта гидролиза $HSNO_2$ — азотистой кислоты. Активность нитрозы обусловлена наличием в нитрозе трехвалентного азота.

С уменьшением концентрации исходной серной кислоты и повышением температуры степень гидролиза нитрозилсерной кислоты увеличивается. В нитрозе, содержащей 75% H_2SO_4 , происходит распад азотистой кислоты на окись азота и азотную кислоту. Поэтому в наших исследованиях концентрация серной кислоты менялась от 90 до 78,4% при 12%-ном содержании N_2O в нитрозе.

Опыты проводились при 40°C. Как следует из данных рисунка 2, с понижением содержания серной кислоты от 90,1 до 78,42% количество образующегося хлористого нитрозила увеличивается в 2,1 раза; при этом степень использования HCl увеличивается в 2-раза (кривая 1).

Увеличение скорости процесса с понижением концентрации N₂O₃ в нитрозе подтверждает тот факт, что именно продукты гидролиза нитрозилсерной кислоты вступают в реакцию с хлористым водородом в жидкой фазе по уравнению:



При концентрациях менее 79% образующаяся при гидролизе азотная кислота приводит также к образованию хлора в газовой смеси.

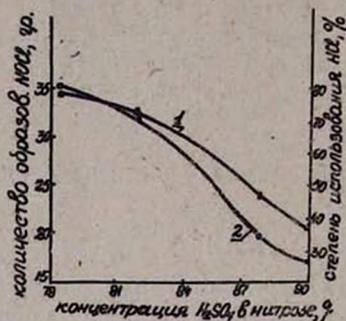


Рис. 2. Зависимость степени использования HCl (1) и количества образующегося NOCl (2) от содержания H₂SO₄ в нитрозе.

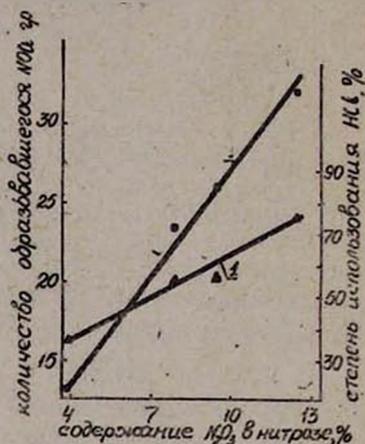


Рис. 3. Зависимость степени использования HCl (1) и количества образующегося NOCl (2) от содержания N₂O₃ в нитрозе.

Нитрозность кислоты. Концентрация N₂O₃ в нитрозе в опытах изменялась от 3,85 до 12,54%, т. е. ~ в 3,3 раза; при этом количество образующегося хлористого нитрозила увеличивалось в 2,3 раза (рис. 3). Это явление также объясняется взаимодействием азотистой кислоты и хлористого водорода. При повышении нитрозности степень гидролиза уменьшается, а общее количество HNO₂ в нитрозе (продукт гидролиза) увеличивается, что приводит к ускорению процесса и увеличению степени использования хлористого водорода.

Влияние температуры опыта на выход NOCl. Температура опытов менялась от 20 до 120°, количество N₂O₃ в нитрозе до опыта составляло 35,62 г. Объем нитрозы в реакторе — 150 мл. Результаты опыта представлены в таблице 1. Согласно полученным данным, повышение температуры опыта незначительно влияет на скорость реакции. Так, с повышением температуры от 20 до 60° количество нитрозилхлорида увеличивается от 30,3 до 36,3 г, т. е. на 21%. Дальнейшее повышение температуры практически не влияет на скорость образо-

вания NOCl . С повышением температуры степень гидролиза нитрозы увеличивается, следовательно, выход NOCl должен расти, однако этот рост незначителен, что объясняется обратимостью реакции получения NOCl . С повышением температуры скорость гидролиза NOCl увеличивается.

Зависимость выхода NOCl от количества подаваемого хлористого водорода. Количество хлористого водорода менялось от 6,69 до 38,94 г при скорости подачи от 0,1 до 0,5 л/мин и продолжительности 60 минут.

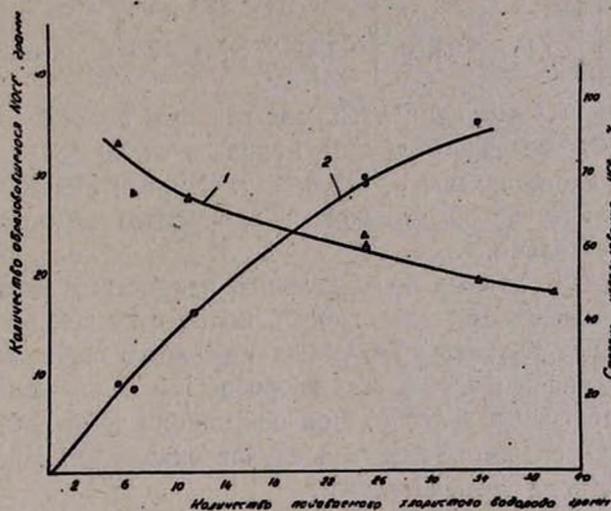


Рис. 4. Зависимость степени использования HCl (1) и количества образующегося NOCl (2) от количества подаваемого HCl .

Как следует из данных (рис. 4), с увеличением количества подаваемого хлористого водорода степень использования HCl снижается, а количество образующегося NOCl увеличивается.

Таблица 1

Т. опыта в °С	Количество N_2O_3 , в г		Количество образован- шегося NOCl в г	Примечание	
	в реакторе после опыта	вступившее в реакцию			
20	18,03	17,59	30,32	количество N_2O_3 в реак- торе до опыта—35,62 г	
	40	15,36	20,26		
		16,24	19,38		33,43
60	14,56	21,06	36,33	количество нитрозы — 150 мл	
	80	15,22	20,40		35,19
		14,23	20,98		36,19
100		14,59	20,59	35,52	
		14,34	20,84	35,95	
		12,90	22,28	38,43	
120		14,43	20,75	35,79	количество HCl , пода- ваемое в реактор, 35,8 г
		13,37	21,81	37,62	
		14,58	20,20	34,85	

молекулярного соотношения NO , NO_2 и поступают в абсорбер, орошаемый концентрированной (98%) серной кислотой, где N_2O_5 практически полностью поглощается. Из поглотителя HSNO_3 состава $[\text{C}] \text{H}_2\text{SO}_4 > 90\%$ и $[\text{C}] \text{N}_2\text{O}_5 > 12\%$ поступает в сместитель, где свежая нитроза смешивается с обратной нитрозой, поступающей из реактора: Далее HSNO_3 взаимодействует с хлористым водородом, образуя хлористый нитрозил. Хлористый водород предусматривается получать взаимодействием хлористого аммония с серной кислотой [7]. С целью удаления воды, образующейся в результате реакции, часть нитрозы денитрируется в денитраторе при избытке HCl . Газовая смесь HCl , NOCl направляется в реактор, а слабая серная кислота (не ниже 75%) нейтрализуется аммиаком и выводится из системы в виде сульфата аммония или используется для других нужд.

В ы в о д ы

Изучена кинетика взаимодействия нитрозилсерной кислоты с хлористым водородом в зависимости от кислотности и содержания N_2O_5 в нитрозе, температуры процесса, скорости газовой смеси и глубины барботажа.

На основе полученных данных предложена технологическая схема получения нитрозилхлорида взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 17 VII 1964

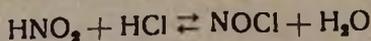
Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Ղազարյան, Վ. Ս. Մովսիսյան և
Գ. Ս. Հարությունյան

ՔԼՈՐԻԴՐԱԾՆԻ ԵՎ ՆԻՏՐՈԶԻԼՆԻՏՐՈՒՄԻԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԿՄԱՄԲ ՆԻՏՐՈԶԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՍՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թեև նիտրոզիլիծծմբական թթվի և քլորջրածնի փոխազդմամբ նիտրոզիլի քլորիդի ստացումն արտադրական հետաքրքրություն է ներկայացնում, գրականութան մեջ այս ուղղութիամբ տվյալները բացակայում են: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է այդ պրոցեսի կինետիկան: Ապացուցված է, որ նիտրոզիլի քլորիդի ելքն աճում է նիտրոզայում ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայի իջեցմամբ, ազոտի օքսիդների քանակի ավելացումով, քլորաջրածնի ծախսի մեծացումով, ջերմաստիճանի բարձրացումը ելքի էական փոփոխություն չի առաջացնում:

Ստացված փորձնական տվյալները բացատրվում են նիտրոզիլիծծմբական թթվի հիդրոլիզով ստացված ազոտային թթվի և քլորջրածնի փոխազդմամբ, ըստ հակադարձելի ոեակցիայի՝



Ստացված ալիալների հիման վրա առաջարկված է նիտրոզիլի քլորիդի ստացման առնչությունը նոր սխեմայի

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Артемьев, А. А. Стрельцова, Е. В. Генкина, К. С. Вульфсон, Хим. наука и пром. 5, 629 (1958); Б. Б. Васильев, Я. А. Равдин, ЖХП 14, 1136 (1937).
2. Д. А. Эпштейн, И. Н. Никонова, Об исследованиях по прикладной химии. АН СССР, Москва, 1955; Д. А. Эпштейн, И. Н. Никонова, Л. А. Чиркова, Ф. Г. Гамронова, С. В. Михайлова, Прямой синтез селитры. ГНТИХ, Москва, 1949.
3. Z. E. Vechat, W. A. Fessler, M. A. Kise, Chem. Rev. 48, 319 (1951).
4. Inorganic Synthesis I. N.-Y.—London, 1939.
5. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. ГНТИХ, Москва, 1963.
6. А. Г. Большаков, Г. О. Григорян, Научные записки Одесского политехн. института 20, 65 (1955).
7. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 573 (1964).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.955 + 547.426.251

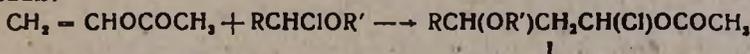
С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян и Ф. В. Дагян

Присоединение α -хлорэфиров к винилацетату

α -Хлорэфиры присоединяются к кратным связям олефинов [1] виниловым эфирам [2], диолефинам [3] и другим непредельным соединениям [4] с образованием ожидаемых γ -хлорэфиров.

О присоединении α -хлорэфиров к винилацетату в литературе нет сведений. Поэтому было интересно уточнить возможность присоединения α -хлорэфиров к винилацетату, что дало бы возможность получить 1-хлор-1-ацетокси-3-алкоксиалканы. Последние могут явиться хорошими исходными соединениями для органического синтеза.

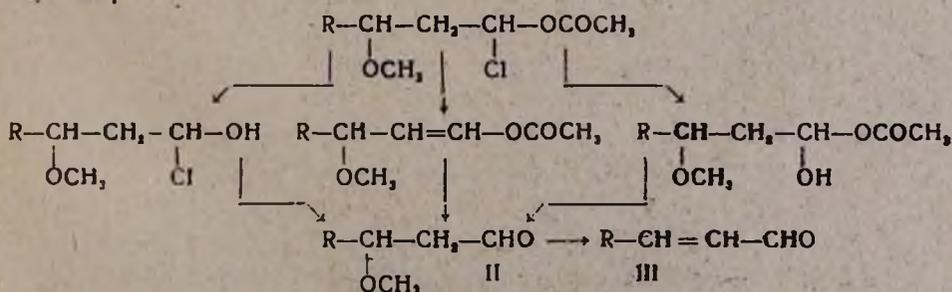
Оказалось, что α -хлорэфиры в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяются к винилацетату по правилу Марковникова с образованием ожидаемых хлорэфиров (I). Последние в условиях эксперимента, по-видимому, подвергаются частичной теломеризации с образованием неперегоняющегося теломера, который нами не исследован:



Показано, что 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксибутан при перемешивании в растворе с 5—10%-ным раствором бикарбоната натрия гидролизом и отщеплением метанола переходит в кротоновый альдегид (III, R = CH₃). Аналогично протекает гидролиз 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксигексана, однако, при этом кроме 3-пропилакролеина (III, R = C₃H₇) удалось выделить и промежуточный β -метоксигексаналь (II, R = C₃H₇).

Показано, что при нагревании β -метоксигексаняля (II, R = C₃H₇) с *l*-толуолсульфокислотой отщеплением метанола получается 3-пропилакролеин.

Химизм образования альдегидов (II) можно представить следующим образом:

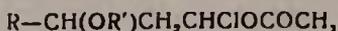


Экспериментальная часть

α -Хлорэфиры синтезированы известным способом [5] и без очистки введены в реакцию.

Присоединение α -хлорэтиловых эфиров к винилацетату. К смеси 0,4 моля α -хлорэфира, 150 мл этилового эфира и 1 г безводного хлористого цинка при перемешивании при температуре 5—10° в течение 30 минут прибавлялось 0,4 моля свежеперегнанного винилацетата. Реакционная масса перемешивалась в течение 7—10 часов при комнатной температуре. Затем прибавлялось небольшое количество воды, смесь экстрагировалась эфиром и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица



I		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ Сl в %	
R	R'						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	57	59—60/3	C ₇ H ₁₃ ClO	1,081	1,4275	42,84	42,69	10,56	19,66
CH ₃	C ₂ H ₅	47	69—71/4	C ₈ H ₁₅ ClO	1,046	1,4260	47,62	47,31	18,67	18,25
CH ₃	C ₃ H ₇	63	79—81/4	C ₉ H ₁₇ ClO	1,023	1,4273	52,30	51,93	17,42	17,02
CH ₃	C ₄ H ₉	55	93—95/2	C ₁₀ H ₁₉ ClO	1,015	1,4307	56,69	56,54	16,45	15,95
C ₂ H ₅	CH ₃	50	77—79/1	C ₈ H ₁₇ ClO	1,046	1,4340	51,93	51,93	17,30	17,02
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50	88—89/3	C ₁₀ H ₁₉ ClO	1,025	1,4342	56,53	56,54	15,78	15,95

Гидролиз 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксибутана. Смесь 16 г 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксибутана и 50 мл 5%-ного водного раствора бикарбоната натрия перемешивалась в течение 6 часов при 30—31°. Далее смесь охлаждалась, экстрагировалась эфиром, высушивалась хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,8 г (77%) кротонового альдегида.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 188—190° (из бензола, петролейного эфира), что совпадает с литературными данными [6]. Найдено %: N 22,43. C₁₀H₁₀N₄O₄. Вычислено %: N 22,40.

Гидролиз 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксигексана. Из 8 г хлорида и 40 мл 10%-ного бикарбоната натрия в течение 3,5 часов при 60—65° вышеописанным способом после вторичной перегонки получены 2 фракции: I — (III, R=C₂H₅) 2,2 г (35%) т. кип. 53°/23 мм; n_D^{20} 1,4370.

2,4-Дифенилгидразон т. пл. 144—145°. В литературе 144° [7]. Найдено %: N 20,15. C₁₂H₁₄N₄O₄. Вычислено %: N 20,14.

II (V, R=C₂H₅) 1,6 г (42,6%), т. кип. 74°/25 мм; n_D^{20} 1,4240. Найдено %: C 64,91; H 10,37. C₇H₁₄O₂. Вычислено %: C 64,61; H 10,76.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 139—140°. Найдено %: N 10,28, C₁₃H₁₅N₄O₅. Вычислено %: N 18,06.

Отщепление метанола. 1,5 г 3-метоксигексанола (II, R=C₃H₇) нагревались с несколькими кристаллами *n*-толуолсульфокислоты в течение 30 минут, при 50°. Перегонкой в вакууме получено 0,8 г альдегида (III, R=C₃H₇), константы которого хорошо совпадали с константами 3-пропилакролеина. 2,4-Динитрофенилгидразон не дал депрессии температуры плавления в смеси с динитрофенилгидразоном 3-пропилакролеина, полученного в предыдущем опыте.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 II 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 423520 [С. 1935, II, 920]; пат. США 2.024.749 [С. 1936, I, 4071]; Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957); С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 143 (1962).
2. Р. Я. Попова, Т. В. Протопопова, В. Г. Вицюров, А. П. Сколдинов, ЖОХ 34, 114 (1964).
3. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
4. L. Summers, Chem. Rev. 55, 301 (1955).
5. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 133 (1961).
6. Словарь органических соединений I. ИЛ Москва, 1949, 578.
7. Th. Curtius, H. Franzen, Lieb. Ann. 390, 89 (1912); 404, 93 (1914).

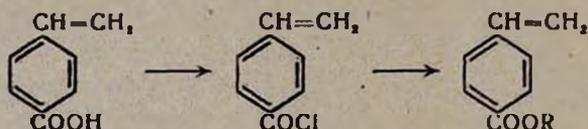
Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян и С. Г. Мацюн

Эфиры 4-винилбензойной кислоты

Синтезы различных производных 4-винилбензойной кислоты и полимеров на их основе могут представить определенный интерес в связи с проблемой создания ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров.

Исследований в области синтеза и полимеризации производных 4-винилбензойной кислоты проведено мало. Поэтому представлялось интересным предпринять синтез и полимеризацию различных производных, в частности эфиров 4-винилбензойной кислоты,

Из эфирных производных 4-винилбензойной кислоты в литературе описаны метиловый [1], *втор.*-бутиловый [2] и *н.*-амиловый [3] эфиры. Эфиры 4-винилбензойной кислоты синтезированы нами действием хлористого тионила на 4-винилбензойную кислоту и последующим взаимодействием полученного хлорангирида с соответствующими спиртами в присутствии триэтиламина в растворе абсолютного эфира:



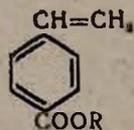
Таким путем получены метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, гексиловый, β -диметиламиноэтиловый и β -диэтиламиноэтиловый эфиры. Все полученные соединения, кроме метилового эфира, представляют собой бесцветные жидкости с приятным эфирным запахом. Опыты по полимеризации* показали, что синтезированные эфиры способны полимеризоваться как в присутствии, так и в отсутствии радикальных инициаторов. Указанные эфиры, в частности аминоэфиры, могут представить интерес также для синтеза физиологически активных полимерных веществ.

Экспериментальная часть

Эфиры 4-винилбензойной кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 0,125 моля соответствующего спирта и 6 мл триэтиламина, растворенного в 50 мл эфира. Содер-

* Результаты исследования полимеризации будут опубликованы отдельно.

Таблица



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	MR _D		Анализ в %			
						найдено	вычислено	найдено		вычислено	
								С	Н	С	Н
CH ₃ *	77,5	80—81/2									
C ₂ H ₅	79,3	84—85/2	1,5460	1,0480	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	53,23	50,58	74,74	6,83	74,94	6,86
C ₂ H ₇	80,6	100—102/2	1,5364	1,0213	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	58,11	55,20	75,90	7,50	75,77	7,41
изо-C ₂ H ₇	51,4	102—104/3	1,5445	1,0489	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	57,27	55,20	75,65	7,08	75,77	7,41
C ₄ H ₉	64,2	119—121/3	1,5321	1,0104	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	62,64	59,92	75,85	7,87	76,43	7,89
изо-C ₄ H ₉	79,4	123—124/4	1,5288	1,0040	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	62,70	59,92	76,33	7,73	76,43	7,89
C ₆ H ₁₃	85,5	148—150/3,5	1,5233	0,9907	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	71,64	69,06	77,05	8,38	77,55	8,67

* Т. пл. 34—35°. По литературным данным, температура плавления метилового эфира 4-винилбензойной кислоты 34,5—35,5° [1].

жимое колбы охлаждали ледяной водой, прибавляли 0,036 моля хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты [3], растворенного в 50 мл абсолютного эфира, и оставляли на ночь. Отфильтровывали от выпавшего солянокислого триэтиламина, фильтр промывали небольшим количеством эфира, эфирный раствор промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме (см. табл.).

β-Диметиламиноэтиловый эфир. В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой поместили 8,2 г хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты, растворенного в 50 мл абсолютного эфира, содержимое колбы охладили ледяной водой, прибавили 10,7 г β -диметиламиноэтанола, растворенного в 50 мл абсолютного эфира, и оставили на ночь. Затем отфильтровали от выпавшего хлоргидрата β -диметиламиноэтанола, фильтр промыли эфиром, эфирный раствор промыли разбавленным раствором поташа, затем водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Выход продукта — 7,4 г (69,1%), т. кип. 130—131°/2 мм; n_D^{20} 1,5386; d_4^{20} 1,0330. M_{R_D} найдено 66,44; вычислено 63,76. Найдено %: N 6,49. $C_{13}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 6,39.

Хлоргидрат, т. пл. 140—141° (из спирта). Найдено %: N 5,81; Cl 13,72. $C_{13}H_{18}NO_2Cl$. Вычислено %: N 5,48; Cl 13,89.

Хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира. Опыт проводили как при получении β -диметиламиноэтилового эфира 4-винилбензойной кислоты. Через высушенный эфирный раствор β -диэтиламиноэтилового эфира 4-винилбензойной кислоты, полученного из 5 г хлорангидрида и 8,7 г β -диэтиламиноэтанола, пропускали ток сухого хлористого водорода до слабокислой реакции. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промыли абсолютным эфиром и высушили. Выход хлоргидрата β -диэтиламиноэтилового эфира 4-винилбензойной кислоты — 5,3 г (62,2%), т. пл. 115—116° (из спирта). Найдено %: N 5,21; Cl 12,74. $C_{15}H_{23}NO_2Cl$. Вычислено %: N 4,93; Cl 12,52.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 23 VI 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 67, 2250 (1945); Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 760.
2. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 88, 2106 (1946).
3. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, ЖОХ 32, 2267 (1962).

УДК 542.951.1

Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян и С. Г. Мацюян

Некоторые амиды 4-винилбензойной кислоты

С целью получения ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров, а также в связи с проблемой синтеза биологически активных полимеров нами исследуются различные производные стирола, в частности описан синтез эфиров 4-винилбензойной кислоты [1]. В настоящем сообщении приводятся результаты синтеза некоторых амидов той же кислоты. Из амидов этой кислоты в литературе описаны незамещенный амид [2], N-метиламид, N,N-диметиламид, N-амиламид [3] и анилид [4].

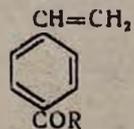
Нами синтезированы диэтиламид, ди-(β-хлорэтил)-амид, пиперидиламид и морфолиламид взаимодействием хлорангидрида кислоты с избытком соответствующего амина в бензольном растворе. Все синтезированные амиды 4-винилбензойной кислоты способны полимеризоваться как в присутствии, так и в отсутствии радикальных инициаторов. Нужно отметить особо сильную склонность к полимеризации ди-(β-хлорэтил)-амида, быстро полимеризующегося при комнатной температуре даже в отсутствии инициаторов.

Экспериментальная часть

Амиды 4-винилбензойной кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 0,082 моля соответствующего амина, растворенного в 50 мл сухого бензола. Содержимое колбы охлаждали ледяной водой, прибавляли 0,036 моля хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты, растворенного в 50 мл сухого бензола, и оставляли на ночь. Отфильтровывали от выпавшего хлоргидрата амина, фильтр промывали бензолом, бензольный раствор промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления бензола остаток в случае диэтиламида перегоняли в вакууме. В других случаях получались кристаллические амиды, которые перекристаллизовывали из бензола.

Амиды 4-винилбензойной кислоты и их некоторые физико-химические константы приведены в таблице.

Таблица



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	MR _D		Анализ в %			
							найдено	вычислено	найдено		вычислено	
									N	Cl	N	Cl
N(C ₂ H ₅) ₂	71,2	124—125/1	—	1,5561	1,0197	C ₁₃ H ₁₇ NO	64,08	62,12	6,93 6,67	—	6,88	—
N(CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₂	83,8	—	84—86	—	—	C ₁₄ H ₁₇ NO	—	—	6,57	—	6,50	—
N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	70,5	—	57—58	—	—	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	—	—	6,40 6,69	—	6,44	—
N(CH ₂ CH ₂ Cl) ₂	64,6	—	136—138	—	—	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ NO	—	—	5,01	22,58 22,80	5,14	22,40

Л И Т Е Р А Т У Р А

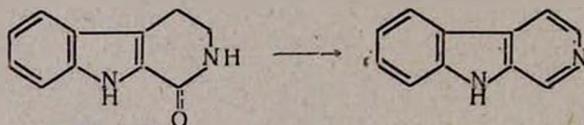
1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 418 (1965).
2. Анг. патент 676.376 [С. А. 46, 10689 (1952)].
3. Н. А. Адлова, К. К. Хоменкова, ЖОХ 32, 2267, (1962).
4. Н. А. Адлова, К. К. Хоменкова, А. М. Дубнова, ЖОХ 34, 1545 (1964).

А. Г. Терзян и Г. Т. Татевосян

К вопросу о синтезе β-карболинов

В литературе описано несколько способов получения β-карболинов. Некоторые из них основаны на применении в качестве исходных веществ 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов, являющихся в настоящее время сравнительно доступными веществами [1]. Эти кетооснования сначала восстанавливают в тетрагидро-β-карболины, обычно применяя в качестве восстановителя натрий и спирт, а затем продукт восстановления подвергают каталитической дегидрогенизации. В подобных синтезах первая стадия, как правило, протекает с низкими выходами.

В одном патенте [2] описана непосредственная дегидратация 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов в β-карболины нагреванием с 5—10-кратным количеством хлорокиси фосфора



Об этом превращении сообщается и в работе Пахтера и сотрудников [3]. В указанных источниках нет данных о выходах β-карболинов, получаемых этим путем, но наши опыты по дегидратации с хлорокисью фосфора 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина и его 5-мети.лпроизводного показали, что β-карболины образуются с выходами, колеблющимися в широких пределах (10—32%).

Нами найдено, что непосредственная дегидратация 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов может быть осуществлена и с пятихлористым фосфором. Замена хлорокиси фосфора пятихлористым фосфором не оказывает существенного влияния на выходы β-карболинов. Преимуществом предлагаемого метода является то, что взамен 5—10-кратного количества хлорокиси фосфора используется только эквивалентное с оксотетрагидрокарболином количество более дешевого реагента — пятихлористого фосфора. При этом упрощается и способ получения, так как отпадает необходимость отгонки избытка хлорокиси фосфора.

β-Карболин (норгарман). 1.86 г (0,01 моля) 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина хорошо растерты в ступке с 2 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора и смесь нагревалась на масляной бане при

145—150° в течение 25 минут. После охлаждения темно-коричневый продукт измельчен, к нему прилито 200 мл холодной воды, затем 15 мл 2 н. соляной кислоты и после непродолжительного взбалтывания раствор отфильтрован от взвешанных нерастворившихся частиц (продукты поликонденсации). Светло-желтый фильтрат промыт эфиром и к нему прибавлен концентрированный раствор едкого натра до сильно щелочной реакции. Выделившееся вещество экстрагировано эфиром, эфирный раствор высушен едким кали и после удаления эфира остаток перекристаллизован из спирта. Получено 0,5 г (30%) β -карболина в виде бесцветных игл с т. пл. 198°; в литературе указана т. пл. 198,5° [4].

Йодметилат — желтые иглы с т. пл. 230—231° (из спирта). Найдено %: J 41,50. $C_{11}H_8N_2 \cdot CH_2J$. Вычислено %: J 40,97.

5-Метил- β -карболин (5-метилноргарман). Тем же путем, дегидратацией 2 г (0,01 моля) 3-оксо-5-метил-3,4,5,6-тетрагидро- β -карболина с 2,3 г пятихлористого фосфора и кристаллизацией продукта из спирта получено 0,53 г (29,1%) 5-метил- β -карболина в виде бесцветных игл с т. пл. 230—231°.

Йодметилат — желтые иглы с т. пл. 262°. В литературе указано для основания т. пл. 230—231°, для йодметилата т. пл. 262° [5].

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 III 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Abramovich, D. Shapiro, J. Chem. Soc. 1958; 4589; R. A. Abramovich, J. M. Muchnowski, Can. J. Chem. 38, 554 (1960); А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Experientia 17, 493 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН 14, 261 (1961); А. В. Мхитарян, А. А. Когодовская, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 379 (1962).
2. Германский пат. 1.039.523 (1958); С. А. 54, 22701 (1960).
3. J. J. Pachter, R. J. Mohrbacher, D. E. Zacharias, J. Am. Chem. Soc. 83, 635 (1961).
4. W. O. Kermack, W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1602 (1921).
5. А. Г. Терзян, Ж. Г. Аюпян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 87 (1963).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.24:546.719'32

Новая реакция на перренат-ион

При взаимодействии перрената аммония с тиосалициловой кислотой в присутствии двухлористого олова образуется окрашенное в желтый цвет соединение, максимум светопоглощения которого наблюдается при 390—410 *мкм*.

Ограниченные количества молибдена не мешают.

Изучаются оптимальные условия образования указанного соединения рения, его состав, чувствительность этой реакции и пригодность для фотометрического определения рения.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 9 III 1965

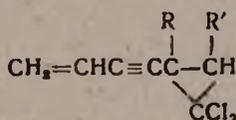
В. М. Тараян
А. Г. Гайбакян

УДК 542.955 + 547.317.4

Присоединение дихлоркарбена к замещенным дивинилацетиленовым углеводородам

Как известно, карбены обладают сильно выраженными электрофильными свойствами и легко присоединяются к кратным связям [1].

С целью получения новых полимеризующихся винилацетиленовых соединений циклопропанового ряда нами изучена возможность присоединения дихлоркарбена к дивинилацетиленовым углеводородам. Найдено, что при эквимолярном соотношении компонентов (1:1) дихлоркарбен избирательно реагирует только с замещенной двойной связью 5-метилгексадиен-1, 5-ина-3, 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 и 1-винилэтинилциклогексена-1 с образованием соответствующих винилэтинилциклопропанов (см. таблицу).



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ Cl в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	51,1	53/4	C ₈ H ₈ Cl ₂	1,5140	1,1257	46,87	44,15	40,73	40,53
CH ₃	CH ₃	52,6	63—64/3	C ₉ H ₁₀ Cl ₂	1,5135	1,1056	51,47	48,83	37,10	37,48
(CH ₂) ₄		46,5	89—91/1	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂	1,5483	1,1667	58,59	55,86	32,40	32,43

Реакцию проводили перемешиванием 0,2 моля диена, 0,23 моля метилата натрия и 0,215 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты в 150 мл гептана в атмосфере азота при 0°. Строение полученных соединений доказано химическими и спектроскопическими методами. Так, при окислении 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана перманганатом калия в присутствии бикарбоната натрия в растворе ацетона получена ожидаемая 2,2-дихлор-1-метилциклопропан-1-карбоновая кислота с т. пл. 60—61° [2]. Все полученные замещенные винилэтинилциклопропаны способны полимеризоваться в при-

сутствии радикальных инициаторов с образованием линейных растворимых полимеров.

М. Г. Аветян
Л. Л. Никогосян
С. Г. Мацюян

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 IV 1965

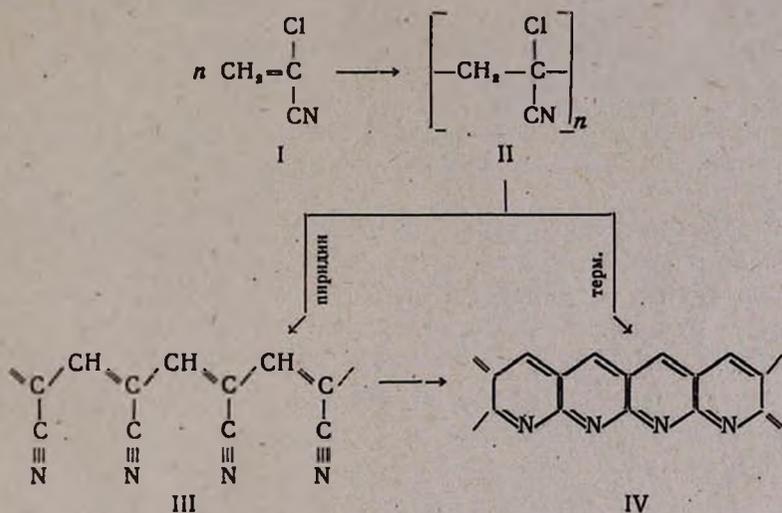
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Л. Кнуянц, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Усп. химии 27, 1361 (1958).
2. M. Orchin, E. C. Herrick, J. Org. Chem. 24, 139 (1959).

УДК 541.64 + 547.339.2

Продукт термической обработки поли-(α -хлоракрилонитрила)

Нами сравнительно простым и легким путем получен полимер с системой сопряженных связей, состоящий из нафтаридиновых колец.

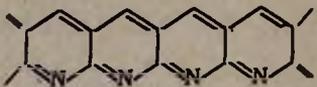
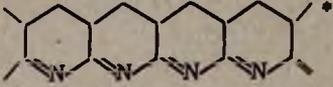
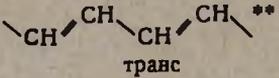
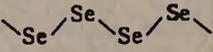


При термической обработке поли-(α -хлоракрилонитрила) (II) (150—250°) происходит количественное отщепление хлористого водорода с одновременной внутримолекулярной циклизацией полученного полициановинилена (III) в высококонденсированную структуру нафтаридинового типа (IV). Подобная циклизация известна для полиакрилонитрила [1]. Полимер является черным порошком, нерастворимым ни в органических растворителях, ни в горячих кислотах.

Он стоек к нагреванию; при температуре 600° наблюдается выделение незначительного количества газа, по-видимому, водорода и затем полимер остается неизменным при длительном нагревании (800—1000°С). Полимер, как и следовало ожидать, обладает интересными электрическими свойствами, характерными для органических полимерных полупроводников.

Было измерено (при 25°) удельное объемное сопротивление (ρ_v) порошкообразного полимера, спрессованного под давлением 150 кг/см², и рассчитана энергия активации (E_A) из температурной зависимости электропроводности. Данные приведены в таблице.

Таблица

Полимерное соединение	ρ (ом-см)	E_A электрон-вольт	Литература
IV 	$8 \cdot 10^8$	0,4—0,7	
V 	$5 \cdot 10^{10}$	1,7	[2]
VI  транс	$2 \cdot 10^{11}$	1,65	
VII 	$10^5—10^6$	0,02	

* Продукт термической циклизации полиакрилонитрила.

** Синтезирован нами полимеризацией ацетилена на $Al(\text{изо-}C_4H_9)_2 \cdot TiCl_4$ при 20° в гептане.

В таблице для сравнения приведены электрические свойства циклизованного полиакрилонитрила и *транс*-полиацетилена — известных как полимерные полупроводники, а также Se-полупроводника.

Из этих данных видно, что при нормальных условиях (25°) полученный нами полимер имеет более низкое удельное сопротивление и меньшую энергию активации, чем V и VI, и по свойствам приближается к Se-полупроводнику.

Г. А. Чухаджян
Ю. К. Кабалян
В. А. Петросян

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимеров

Поступило 27 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189 (1962); T. Takata, J. Hiroi, M. Tanayama, J. Polymer Sci., 2, A№ 4, 1567 (1964).
2. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давидов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, ДАН СССР, 128, 132 (1959).