

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուքյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չարիկյան,
Ս. Ն. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тагаян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барикамутьян, 24



АРАКСИЯ ТОВМАСОВНА БАБАЯН.

Глубокоуважаемая АРАКСИЯ ТОВМАСОВНА!

В день Вашего юбилея химическая общественность Армении поздравляет в Вашем лице одного из выдающихся представителей химической науки. Ваши оригинальные исследования являются вкладом в органическую химию.

Отделение химических наук АН Армянской ССР, Республиканское правление Армянского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева и редакция Армянского химического журнала сердечно поздравляют Вас с шестидесятилетием со дня рождения и шлют Вам пожелания доброго здоровья, долгих лет жизни и творческого труда.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.311+546.45+546.46+546.431+666.112.2

Влияние окислов бериллия, магния и бария
 на электропроводность расплавленных стекол

К. А. Костанян и К. С. Саакян

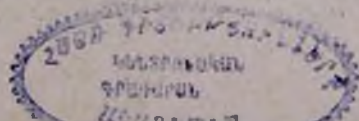
Изучено влияние окислов бериллия, магния и бария на электропроводность расплавленных натрий-силикатных стекол. Показано, что влияние вышеупомянутых окислов на электропроводность небольшое и во многих случаях ее практически можно определить, исходя из концентрации иона натрия в стекле.

Исследование влияния различных окислов на электропроводность расплавленных стекол представляет практический и теоретический интерес.

Было показано [1], что в натрий-кальций-силикатных, а также натрий-кальций-алюмосиликатных стеклах окислы кальция, магния и алюминия в температурном интервале 1100—1400°C практически не влияют на проводимость этих стекол, и их электропроводность определяется содержанием окиси натрия. На электропроводность расплавленных стекол в указанном интервале температур заметного влияния не оказывают также и окислы кадмия и цинка [2]. Согласно исследованиям Евстропьева, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ основным компонентом, определяющим электропроводность этих стекол в расплавленном состоянии, также является окись натрия [3].

В настоящей статье приводятся данные по влиянию окислов бериллия, магния и бария на электропроводность расплавленных натрий-силикатных стекол. Необходимость такого исследования диктуется общими соображениями о влиянии окислов двухвалентных металлов на электропроводность расплавленного стекла. С этой точки зрения исследуемые окислы представляют определенный интерес, если иметь ввиду разность их ионных радиусов (Be^{+2} —; Mg^{+2} —; Ba^{+2} —) и существование определенной связи между ионным радиусом двухвалентных металлов и их влиянием на электропроводность стекол в твердом состоянии [4].

Варка стекол и методика измерения удельной электропроводности расплавленных стекол приведены в работах [1] и [2]. Измерения производились в температурном интервале 1000—1400°C. В таблицах 1—3 приведены составы исследованных стекол (анализы показали удовлетворительное согласие с синтетическими данными), а в таблице 4 — значения постоянных A , B , α , β и γ уравнений:



$$\lg x = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

$$\lg x = \alpha + \beta T + \gamma T^2. \quad (2)$$

Таблица 1

Составы бериллиевых стекол

№№ стекол	С о с т а в					
	в мол. %			в вес. %		
	Na ₂ O	BeO	SiO ₂	Na ₂ O	BeO	SiO ₂
Be-1	25,0	15,0	60,0	28,05	6,79	65,16
Be-2	20,0	15,0	65,0	22,48	6,80	70,72
Be-3	15,0	15,0	70,0	16,89	6,82	76,29
Be-4	25,0	10,0	65,0	27,19	4,39	68,42
Be-5	20,0	10,0	70,0	21,79	4,40	73,81
Be-6	15,0	10,0	75,0	16,37	4,40	79,23
Be-7	25,0	5,0	70,0	26,38	2,13	71,49
Be-8	20,0	5,0	75,0	21,14	2,13	76,73
Be-9	15,0	5,0	80,0	15,88	2,14	81,98
Be-10	30,0	15,0	55,0	33,60	6,78	59,62
Be-11	30,0	10,0	60,0	32,57	4,38	63,05
Be-12	30,0	5,0	65,0	31,61	2,12	66,27

Таблица 2

Составы магниевых стекол

№№ стекол	С о с т а в					
	в мол. %			в вес. %		
	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	SiO ₂
Mg-1	25,0	15,0	60,0	26,94	10,50	62,56
Mg-2	20,0	15,0	65,0	21,59	10,52	67,89
Mg-3	15,0	15,0	70,0	16,22	10,54	73,24
Mg-7	25,0	5,0	70,0	26,04	3,39	70,57
Mg-8	20,0	5,0	75,0	20,87	3,39	75,74
Mg-9	15,0	5,0	80,0	15,68	3,40	80,92

При пользовании приведенными постоянными следует учесть, что температурный интервал приложимости этих постоянных равен 1100—1400°. В таблице 4 приведен также средний процент отклонений расчетных величин удельной электропроводности по сравнению с экспериментальными данными*. Как видно из приведенных данных,

* Расчеты коэффициентов уравнений (1) и (2) и средних процентов ошибок были произведены на счетно-вычислительной машине „Раздан-2“ в Вычислительном Центре АН АрмССР и Ереванского государственного университета.

Таблица 3

Составы бариевых стекол

№ стекла	С о с т а в					
	в мол. %			в вес. %		
	Na ₂ O	BaO	SiO ₂	Na ₂ O	BaO	SiO ₂
Ba-1	25,0	15,0	60,0	20,81	30,87	48,32
Ba-2	20,0	15,0	65,0	16,66	30,92	52,42
Ba-3	15,0	15,0	70,0	12,52	30,96	56,52
Ba-4	25,0	10,0	65,0	22,19	21,96	55,85
Ba-5	20,0	10,0	70,0	17,79	21,99	60,23
Ba-6	15,0	10,0	75,0	13,36	22,02	64,62
Ba-7	25,0	5,0	70,0	23,78	11,77	64,45
Ba-8	20,0	5,0	75,0	19,06	11,78	69,16
Ba-9	15,0	5,0	80,0	14,32	11,80	73,88

Таблица 4

Стекло	Средн. % отклон. от эксперимент. данных		Значения постоянных				
			уравнения (1)		уравнения (2)		
	по уравнению (2)	(1)	A	B	α	$\beta \times 10^{-4}$	$\gamma \times 10^{-5}$
Mg-1	2,97	6,63	1,505	2748,1	-9,1887	10,926	3,3381
Mg-2	0,89	1,48	1,055	2204,0	-4,6720	4,734	1,2609
Mg-3	0,71	0,77	0,924	2461,8	-4,3161	3,7023	0,8680
Mg-7	0,50	2,58	1,083	1996,5	-4,6208	5,0341	1,4102
Mg-8	0,70	1,21	0,973	2229,6	-4,9488	5,0339	1,3843
Mg-9	0,71	0,81	0,921	2502,9	-3,5972	2,6263	0,4851
Ba-1	0,78	2,05	0,761	1664,8	-4,6075	5,1021	1,5069
Ba-2	0,82	0,57	1,010	2256,3	-4,6007	4,5324	1,1963
Ba-3	0,77	0,87	1,337	3241,8	-5,1765	4,3383	0,9577
Ba-4	1,59	1,74	1,167	2364,3	-2,9623	2,2838	0,3887
Ba-5	1,13	1,60	1,413	2873,4	-5,9086	6,0114	1,6037
Ba-6	0,46	0,55	1,185	2876,8	-5,6398	5,2967	1,3482
Ba-7	5,10	0,33	1,513	2647,6	-6,8085	7,6835	2,2013
Ba-8	1,57	2,11	1,112	2356,1	-6,4120	6,9543	1,9807
Ba-9	2,00	1,97	1,073	2798,7	-3,2397	1,8526	0,1466
Be-1	6,10	7,43	1,209	2127,8	-5,0920	5,6701	1,6084
Be-2	0,93	2,85	1,228	2437,5	-5,6361	5,9308	1,6258
Be-3	0,54	1,03	0,953	2569,6	-5,8307	5,6611	1,5162
Be-4	12,79	13,86	1,168	2193,7	-2,9256	2,4937	0,4937
Be-5	0,91	1,36	1,117	2274,8	-4,3407	4,2675	1,0917
Be-6	1,10	1,11	0,903	2462,3	-5,4896	5,2925	1,4127
Be-7	9,54	13,51	0,986	1842,6	-6,9702	8,4765	2,6544
Be-8	2,56	2,53	1,111	2301,7	-4,3417	4,2280	1,0781
Be-9	0,52	1,24	1,160	2945,8	-6,7218	6,6393	1,7919
Be-10	5,56	6,73	1,273	2087,3	-3,3742	3,4340	1,8419
Be-11	11,13	8,99	0,825	1386,1	-3,3941	3,9242	1,1516

средний процент отклонений от экспериментальных данных удельной электропроводности расплавленных стекол лишь в некоторых случаях превышает 10% и для большинства стекол находится в пределах 1—5%. Из таблицы 4 видно также, что уравнение (2) дает несколько лучшую сходимость данных; однако, учитывая в уравнении наличие трех постоянных, предпочтение в данном случае, по-видимому, необходимо отдать уравнению (1), которое, кроме того, теоретически обосновано. Величина постоянной A уравнения (1) для расплавленных стекол обычно колеблется от 0,7 до 3,0, в зависимости от состава стекла. Для боратных стекол A имеет повышенные значения. Из таблицы 4 видно, что значения постоянной для исследованных стекол колеблются в пределах 0,76—1,51. Значения другой постоянной уравнения (1) — B для исследованных стекол имеют несколько повышенные значения по сравнению с цинковыми и кадмиевыми стеклами [2].

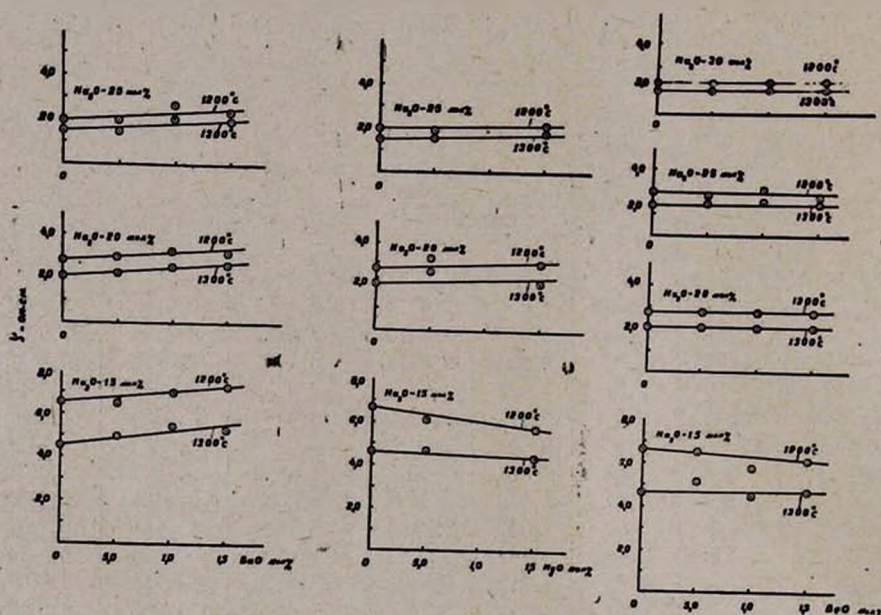


Рис. 1. Изотермы (1200 и 1300°C) удельных сопротивлений натрий-бериллий-силикатных, натрий-магний-силикатных и натрий-барий-силикатных стекол в зависимости от содержания окиси натрия и окислов двухвалентных ионов.

На рисунке 1 приведены изотермы (при 1200 и 1300°) удельных сопротивлений исследованных стекол при различных содержаниях окиси натрия в зависимости от содержания двухвалентного окисла. Как видно из приведенного рисунка, эти изотермы идут почти параллельно оси абсцисс, что указывает на практически незначительное влияние исследованных окислов на электропроводность этих стекол. Здесь, как и в предыдущих случаях [1—3], мы можем констатировать, что основным компонентом, определяющим электропроводность расплавленных стекол, является содержание окиси натрия в стекле.

Некоторое снижение влияния исследованных двухвалентных окислов на электропроводность расплавленного стекла наблюдается при повышении содержания окиси натрия в стекле, а также при повышении температуры. Это обстоятельство более четко выражается у бериллиевых и магниевых стекол. На рисунке 2 приведена зависимость удельного сопротивления исследованных стекол от концентрации иона натрия. На этом же рисунке приведены данные и для других стекол — натрий-силикатных, натрий-кадмий-силикатных и натрий-кальций-силикатных. Как видно из рисунка, зависимость удельного сопротивления от концентрации иона натрия у всех приведенных стекол носит общий характер. Обращает на

себя внимание тот факт, что данные натрий-силикатного стекла занимают крайнее нижнее положение среди приведенных на рисунке 2 данных. Это говорит о том, что при одинаковой концентрации иона натрия введение в состав натрий-силикатного стекла двухвалентного иона ведет к некоторому увеличению сопротивления стекла. Из работ

Мазурина известно, что в твердом состоянии стекла введение двухвалентных окислов приводит к увеличению сопротивления стекла в некоторой закономерной зависимости от ионного радиуса двухвалентного катиона [4]. Получение аналогичной закономерности в расплавленных стеклах, по-видимому, чрезвычайно затруднительно в силу незначительной величины этого эффекта при высоких температурах, часто лежащей в пределах ошибок опытов. Приведенная на рисунке 2 кривая также свидетельствует о преимущественной зависимости удельного сопротивления расплавленных стекол от концентрации окиси натрия (иона натрия).

В таблице 5 приведены некоторые энергетические величины, рассчитанные по формуле Бокриса и сотрудииков [5]. Из приведенных данных видно, что для исследованных стекол ΔZ^+ колеблется в пределах 71,0—82,0 кдж/моль, т. е. имеет такую же величину, как и натрий-кадмий-силикатные (66,0—77,0 кдж/моль) и натрий-цинк-силикатные (65,0—76,0 кдж/моль) стекла [2]. Из таблицы видно, что ΔS^+ для исследованных стекол отрицательна, что характерно вообще для силикатных стекол. Приведенное сравнение величин ΔZ^+ и ΔS^+ показывает, что замена одного двухвалентного окисла другим в силикатных стеклах не приводит к изменению механизма электропроводности стекол. В таблице 5 приведены также значения постоянных A и B уравнения (1), фактор подвижности Мюллера P_s и энергетическая величина Ψ_ϕ [6].

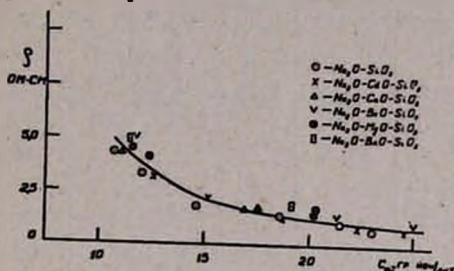


Рис. 2. Изотерма зависимости удельного сопротивления от концентрации иона натрия в различных стеклах

Таблица 5

Значения некоторых энергетических величин для исследованных стекол при 1300 °C

Стекло	Уд. электро- провод. при 1300°C $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Уд. вес при 1300°C $\text{г}/\text{см}^3$	Конц. ионов натрия $\times 100$ $\text{г.ион}/\text{см}^3$	Эквив. электропр. $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	A_{10}	B	P_3	ψ_{ϕ} $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔH $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔZ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔS $\frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}$
Mg-1	0,555	2,33	2,03	27,4	1,505	2748,1	3,197	105,10	52,55	74,73	-14,1
Mg-3	0,288	2,36	1,23	18,5	0,924	2461,8	2,828	94,16	47,08	80,74	-21,4
Mg-7	0,645	2,39	2,01	32,0	1,083	1996,5	2,776	76,37	38,19	73,43	-22,4
Mg-9	0,215	2,28	1,15	18,7	0,921	2502,9	2,874	95,74	47,87	80,59	-20,8
Be-1	0,690	2,35	2,13	32,4	1,209	2127,8	2,880	81,39	40,69	73,25	-20,7
Be-10	0,910	2,31	2,50	36,4	1,273	2087,3	2,870	79,84	39,92	71,69	-20,2
Be-9	0,196	2,28	1,17	16,8	1,160	2945,8	3,078	112,68	56,34	82,14	-16,4
Ba-1	0,50	2,84	1,91	26,2	0,761	1664,8	2,480	63,68	31,84	70,04	-28,1
Ba-3	0,19	2,90	1,17	16,35	1,337	3241,8	3,268	124,00	62,00	82,30	-12,9
Ba-7	0,67	2,49	1,91	35,0	1,513	2647,6	3,230	101,30	50,65	72,20	-13,7
Ba-9	0,20	2,46	1,14	17,5	1,073	2798,7	3,012	107,05	53,53	81,37	-17,7

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Министерства
химической промышленности СССР

Поступило 1 IX 1965

ԲԵՐԻԼԻՈՒՄԻ, ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ս. ԿՈՍՏՅԱՆԻ և Կ. Ս. ՍԱԿՅԱՆԻ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է բերիլիումի, մագնեզիումի և բարիումի օքսիդների ազդեցությունը նատրիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա 1100—1400° ջերմաստիճանային միջակայքում (ապակիների բաղադրությունները բերված են 1, 2 և 3 աղյուսակներում):

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը ջերմաստիճանային կախումը կարելի է արտահայտել (1) և (2) բանաձևերի օգնությամբ: Այդ բանաձևերի գործակիցների արժեքները, ինչպես նաև այդ բանաձևերով հաշված տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունների արժեքների շեղումը փորձնական տվյալներից (տոկոսներով) տրված է 4 աղյուսակում: 1 նկարում բերված իզոթերմերը ցույց են տալիս, որ բերիլիումի, մագնեզիումի և բարիումի օքսիդները չնչին ազդեցություն են թողնում հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա: Հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը որոշվում է ապակու մեջ նատ-

րիումի օքսիդի պարունակութիւամբ, որը ցուլց է աալիս նաե 2 նկարում բեր-
ված կորը:

Ստացված արդունքներն անցման վիճակի տեսութլան բանաձևերով
մշակելով ցուլց է տրված, որ ինչպես ալլ սիլիկատալին ապակիների համար,
ալնպես էլ ուսումնասիրված ապակիների դեպքում ակտիվացման էնտրոպիան՝
 ΔS , բացասական է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, К. С. Саакян, О. К. Геокчян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 357 (1964).
2. К. А. Костанян, Э. М. Аветисян, Арм. хим. ж., 19, 330 (1966).
3. К. С. Евстропьев, Сб. „Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия—окись свинца—кремнезем“. Под ред. акад. И. В. Гребенщикова. АН СССР. Москва—Ленинград, 1949.
4. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. ЛТИ, Ленинград, 1962.
5. J. O'M. Bockris, S. A. Klitchner, I. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
6. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333 (1960).

Анализ колебательного спектра бутатриена

А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян и Ш. О. Баданян

Для анализа некоторых характеристических колебаний бутатриенильной группы впервые нами проведен полный теоретический расчет колебаний бутатриена.

Показано, что ряд отнесений частот колебаний по типам симметрии в спектре бутатриена в работе Миллера и Матсубара [1] не вызывает сомнения. Например, колебание типа A_g , B_{3u} . Но в ходе расчета оказалось, что ряд отнесений не соответствует расчетным данным. Это относится к колебаниям типа B_{1g} (для частот ν_8 и ν_7), B_{2g} (для частот ν_8 и ν_6).

Исходя из расчетных данных, приведено новое отнесение бутатриена (табл. 1).

Бутатриен — простейший триеновый углеводород с кумулированными двойными связями — представляет значительный теоретический интерес. Исследованию его физико-химических свойств в последние годы посвящен ряд работ, в том числе спектроскопических. Первые неполные сведения об ИК-спектре бутатриена даны в работе Шуберта и др. [2], в которой впервые описан его синтез. Более полный ИК-спектр бутатриена дан в работе Сивина [3] и, наконец, недавно появилось сообщение о детальном исследовании ИК-спектра поглощения (в области $33-4000 \text{ см}^{-1}$) и спектра комбинационного рассеяния (СКР) бутатриена Миллером и Матсубарой [1], предложившими отнесения для частот основных колебаний молекулы. Вращательный СКР бутатриена получен Стоичевым [4].

В настоящей работе, в связи с проводимыми нами систематическими исследованиями в области синтеза и спектроскопических свойств ряда функциональных производных бутатриена [5], мы выполнили теоретический анализ колебательного спектра бутатриена, имея ввиду впоследствии использовать эти данные для исследования наиболее важных характеристических колебаний бутатриенильной группы в некоторых его производных. С этой целью на основе результатов Миллера и Матсубара были вычислены приближенные значения коэффициентов силового поля бутатриена. В процессе работы оказалось необходимым внести уточнения в отнесение частот основных колебаний бутатриена, предложенные в работе [1].

Расчет бутатриена

Исследование структуры электронографическим методом [6] и анализ ИК- и КР-спектров [1] однозначно свидетельствуют о плоском строении молекулы бутатриена с симметрией D_{2h} (рис. 1). Основные колебания бутатриена распадаются по типам симметрии следующим образом:

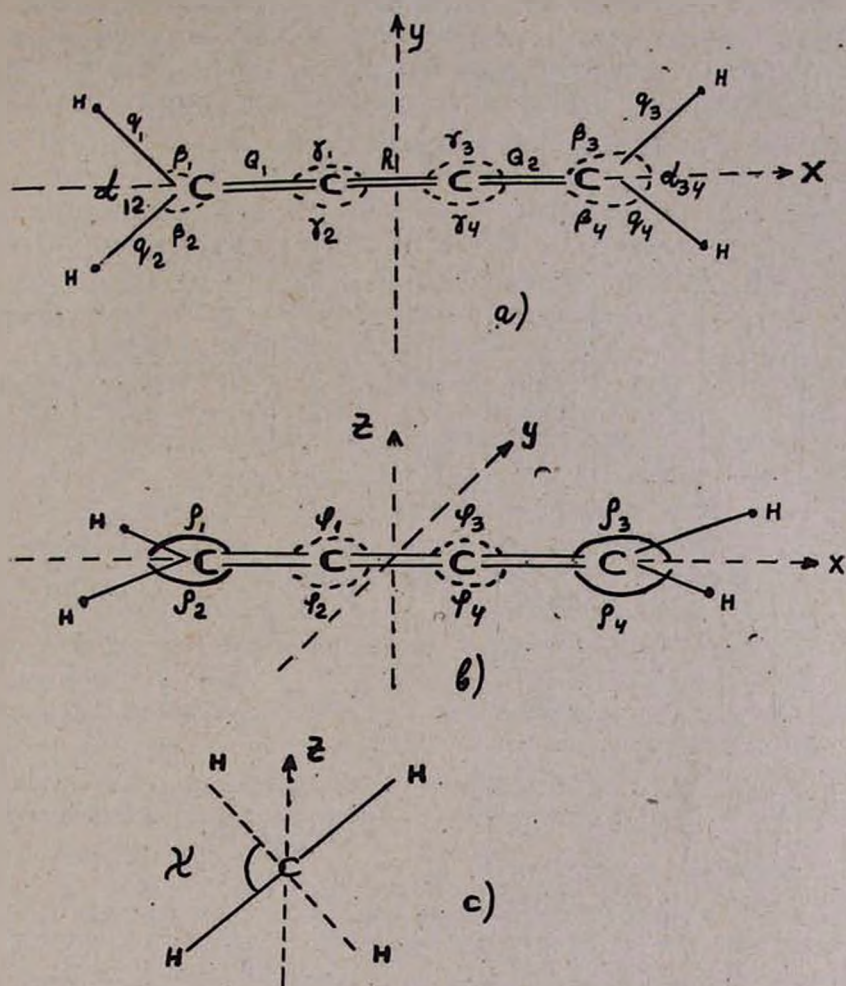


Рис. 1 ЕСТЕСТВЕННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ В БУТАТРИЕНЕ:
 а) ПЛОСКИЕ КООРДИНАТЫ,
 б), в) НЕПЛОСКИЕ КООРДИНАТЫ
 (χ -УГОЛ ПОВОРОТА ПЛОСКОСТЕЙ
 CH_2 ГРУПП ОТНОСИТЕЛЬНО ДРУГ
 ДРУГА).

$$\Gamma = 4A_g + A_u + 3B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3u},$$

где типы A_g , B_{1g} , B_{2u} и B_{3u} соответствуют плоским колебаниям, а типы A_u , B_{1u} и B_{2g} — неплоским*.

Использованные в расчете естественные колебательные координаты бутатриена указаны на рисунке 1. По известным методам [7] были найдены общие выражения для кинематических коэффициентов в

естественных колебательных координатах и координатах симметрии. Выражения для последних согласуются с приведенными в работе [3]**. Численные значения кинематических коэффициентов в координатах симметрии, вычисленные по обычной процедуре ($\varepsilon_n = 1$; $\varepsilon_c = 0,0906$; $r_0 = 1,091 \text{ \AA}$) [6], равны:

T^{-1}				
A_g	R	$\frac{0,1812}{15,5}$	$-0,1281$	0
	Q	$1,2$	$\frac{0,1812}{15,1}$	$0,1580$
U	q	0	$0,35$	$\frac{1,0453}{8,60}$
	β	0	$0,7$	$\frac{1,1518}{1,78}$

T^{-1}			
B_{1g}	q	$\frac{1,1360}{8,45}$	$-0,2087$
	β	$0,43$	$\frac{1,4581}{0,78}$
U	γ	0	$\frac{1,2817}{0,31}$

T^{-1}		
B_{1u}	ρ	$\frac{5,6386}{0,14}$
	φ	$0,064$
U	γ	$0,2480$
	φ	$0,270$

T^{-1}		
B_{2g}	ρ	$\frac{5,6386}{0,14}$
	φ	$0,048$
U	γ	$\frac{1,2817}{0,378}$

T^{-1}			
B_{2u}	q	$\frac{1,1360}{8,45}$	$-0,2087$
	β	$0,43$	$\frac{1,4581}{0,78}$
U	γ	0	$\frac{0,2480}{0,297}$

T^{-1}			
B_{3u}	Q	$\frac{0,1812}{15,1}$	$-0,0641$
	q	$0,35$	$\frac{1,0453}{8,60}$
U	β	$0,70$	$\frac{1,1518}{1,78}$

* Приняты обозначения колебаний и типов симметрии такие же, как и в работе [3]. В принятых обозначениях типу симметрии B_{1g} соответствует B_{3g} в [1], $B_{1u} - B_{3u}$ в [1] и $B_{3u} - B_{1u}$ в [1].

** Не считая различий, обусловленных неодинаковым выбором знака координат γ_i , ρ_i и φ_i . Кроме того, в отличие от Сивина [3], для характеристики деформации цепи и выхода CH_2 групп мы пользовались обеими дополнительными углами, связанными соотношением вида $\gamma_i + \gamma_j = 0$, $\rho_i + \rho_j = 0$ и т. д. Указанные особенности выбора координат учитывались при привлечении литературных данных о силовых коэффициентах родственных молекул (см. ниже).

Расчет производился в координатах симметрии. Выражения для силовых коэффициентов в блоках симметрии A_g и B_{3u} , B_{1g} и B_{2u} , B_{1u} и B_{2g} матрицы потенциальной энергии различаются лишь в знаках коэффициентов взаимодействия удаленных друг от друга естественных координат. Поскольку эти взаимодействия малы, естественно принять, что в указанных парах блоков соответствующие коэффи-

циенты мало различаются между собой*. Далее, разумно предположить также сходство в упругих свойствах углеродной цепи при плоских и неплоских ее деформациях, т. е. близость по крайней мере диагональных коэффициентов, координат симметрии γ и φ в блоках симметрии B_{1g} , B_{1u} , B_{2g} и B_{2u} . В качестве нулевого приближения при анализе спектра бутатриена были использованы силовые коэффициенты, найденные ранее для аллена [8]. При анализе блоков симметрии 3-го и 4-го порядка в необходимых случаях применялась техника частных производных.

Некоторые отнесения, предложенные Миллером и Матсубарой, не вызывают сомнений. Это относится прежде всего к колебаниям A_g , представленным в СКР интенсивными поляризованными линиями. Исключение составляет линия 1430 см^{-1} (ν_3), которая указана в [1] как деполяризованная. Поскольку точные измерения степени деполяризации не были произведены, можно предположить, что эта линия, как обычно линии симметричных деформационных колебаний CH_2 -групп, слабо поляризована со значением ρ , близким к 6/7.

Колебания классов B_{1u} и B_{2u} в ИК-спектре проявляются в виде полос с отчетливо выраженной структурой перпендикулярного типа (переход поляризован $\perp$ цепи $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Сходство тонкой структуры полос B_{1u} и B_{2u} , соответствующих неплоским полосам колебаний, вызвано близостью молекулы к симметричному волчку (вытянутому). Наконец, в ИК-спектре поглощения найдены всего три полосы параллельного типа, отнесение которых к колебаниям класса B_{3u} можно считать достоверным.

Исходя из отнесений класса B_{2u} и используя в нулевом приближении значения силовых коэффициентов аллена, составление для координат симметрии q и β (B_{2u}), были получены ориентировочные значения коэффициентов для координат γ (B_{2u}), которые оказались близкими к соответствующим величинам аллена. Расчет частот класса B_{1g} с найденными силовыми коэффициентами B_{2u} , взятыми в качестве исходных, показал, что отнесения, данные в [1], неверны для колебаний ν_6 и ν_7 . Новое отнесение, следующее из расчета, дано в таблице 1.

Если исходить из значений диагональных коэффициентов для блока B_{1u} , близких к соответствующим величинам в аллене, то расчет подтверждает отнесение полосы 854 см^{-1} к ν_{11} ($\rho\text{ CH}_2$). Частота второго колебания, $\nu_{12}(\rho)$, оказывается равной $\sim 223\text{ см}^{-1}$, т. е. попадает в области поглощения $\nu_{15}(B_{2u})$. Расчет частот колебаний класса B_{2g} с найденными силовыми коэффициентами B_{1u} позволяет дать новое отнесение для ν_8 и ν_9 (см. табл. 1). В СКР бутатриена нет линии, которую можно с уверенностью отнести к ν_8 . Найденные в [1] слабые линии 777 см^{-1} и 822 см^{-1} скорее всего являются спутниками (от линий f и g ртутного спектра) интенсивной линии 878 см^{-1} . По-ви-

* В A_g имеются ввиду коэффициенты координат симметрии Q , β и q .

Таблица 1

№№	Приближенная форма колебания	Симметрия	Отнесение Миллера и Матсубара [4]	Наше отнесение	
				эксперимент. данные	расчет
ν_1	Валентное СН	A_g	2995	2995	2995
ν_2	Валентное крайних связей $C \equiv C$	.	2079	2079	2073
ν_3	Деформ. плоск. CH_2	.	1430	1430	1423
ν_4	Валентное центральной связи $C \equiv C$	.	878	878	861
ν_5	Валентное СН	B_{1g}	3059	3059	3076
ν_6	Плоск. деформ. CH_2	.	663	1090	1076
ν_7	Плоск. деформ. скелета	.	330	544	554
ν_8	Неплоск. деформ. CH_2	B_{2g}	544	наложение на линию 878 см^{-1}	870
ν_9	Неплоск. деформ. скелета	.	234		664
ν_{10}	Крутильное	A_u	—	—	—
ν_{11}	Неплоск. деформ. CH_2	B_{1u}	854	854	858
ν_{12}	Неплоск. деформ. скелета	.	?	215	223
ν_{13}	Валентное СН	B_{2u}	3080	3080	3095
ν_{14}	Плоск. деформ. CH_2	.	1060	1060	1045
ν_{15}	Плоск. деформ. скелета	.	215	215	224
ν_{16}	Валентное СН	B_{3u}	2994	2994	2995
ν_{17}	Валентное $C \equiv C$	.	1608	1608	1636
ν_{18}	Плоск. деформ. CH_2	.	1370	1370	1371

димому, линия ν_8 либо очень слаба, либо расположена вблизи интенсивной линии 878 см^{-1} и перекрывается ею. В последующих уточнениях силовых коэффициентов на основе нового отнесения мы придерживались второй из указанных возможностей. Окончательные значения силовых коэффициентов, определенные для нового отнесения, приведены в матрицах, составлены для кинематических коэффициентов в координатах симметрии.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 VII 1966

ԲՈՒՏԱՏՐԻԵՆԻ ՏԱՏԱՆՄԱՆ ՍՄԵԿՏՐԻ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ս. Վ. Մուսեղյան, Վ. Յ. Ալեքսանյան և Շ. Ն. Բազմյան

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Բուտատրիենիլային խմբի բնորոշիչ տատանումների ուսումնասիրման նպատակով կատարել ենք բուտատրիենի տատանման սպեկտրի տեսական անալիզ: Հաշվել ենք բուտատրիենի ուժային դաշտի գործակիցների մոտավոր արժեքները և բուտատրիենի տատանման սպեկտրի մի շարք հաճախականությունների վերադրման մեջ մտցրել ճշտումներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Miller Foll, Matsubara Jkuo „Spectrochim. acta“ 22, № 2, 173—186 (1966).
2. W. M. Schubert, T. H. Liddleoet, W. N. Lanka, J. Am. Chem. Soc., 74, 569 (1952); 78, 1929 (1954).
3. S. J. Stuln, B. N. Syuln, P. Kleboc, E. Angdahl, „Acta chemica Scandinavica“ 19, 138 (1965).
4. B. P. Stolcheff, Canad. J. Phys., 33, 811 (1955).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 563 (1966); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж. (в печати).
6. A. Almenningen. O. Bastlansen, M. Tracteberg, Acta chem. Scand. 15, № 7, 1557—1562 (1961).
7. Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд. АН СССР, 1960.
8. Л. М. Свердлов, Ж. опт. и спектроскопия, 540 (1957).

Исследование полупроводниковых свойств полиацетиленов

Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Н. Ф. Носкова и Л. Г. Мелконян

Изучены электрические свойства полиацетиленов, полученных на металлоорганических катализаторах в растворителях гептан и хлорбензол, в интервале температур от -60 до $+60^\circ\text{C}$. Показано, что для всех полимеров ацетилена наблюдается прямолинейная зависимость удельного электрического сопротивления от температуры. Установлено, что с понижением температуры полимеризации уменьшаются электрическое сопротивление и энергия активации проводимости и повышается кристалличность полимеров ацетилена; при изменении полярности среды полимеризации (при переходе от *n*-гептана к хлорбензолу) происходит резкое улучшение полупроводниковых свойств полимеров ацетилена.

Полимеры с сопряженными двойными связями обладают характерными для органических полупроводников электрическими и магнитными свойствами [1].

У этих полимеров наблюдается наличие узкого одиночного сигнала ЭПР с *g*-фактором 2,003, соответствующим свободному электрону. Вследствие развитой системы π -сопряжения и делокализации электронов по макромолекуле в подобных полимерах имеет место уменьшение внутренней энергии системы [2]. При этом создается благоприятное условие для проводимости носителей тока. Однако, чтобы электропроводность достигла заметной величины, π -электроны в этих полимерах должны обладать достаточной энергией для туннельного перехода через межмолекулярный барьер [3]. Таким образом, кроме делокализации электронов, существенную роль в электрических свойствах полимеров играют эффекты ориентации макромолекул, их структура и др. [1].

Одним из важнейших свойств полупроводниковых материалов является температурная зависимость удельного электрического сопротивления. Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления во всех случаях отрицателен, а между $\lg \rho$ и $\frac{1}{T}$ соблюдается линейная зависимость. Это свойство типично для полупроводниковых материалов и выражается соотношением [4, 5]:

$$\rho = \rho_0 \exp(\epsilon/KT),$$

где ρ — удельное объемное электрическое сопротивление при абсолютной температуре T , ρ_0 — константа, ϵ — ширина запрещенной зоны или энергия активации проводимости.

Интерпретация ширины запрещенной зоны в вышеприведенном соотношении является одной из наиболее интересных проблем, связанных с изучением органических полупроводников.

Натта и сотрудники [6], впервые осуществившие полимеризацию ацетилена на комплексных металлоорганических катализаторах, установили, что удельное электрическое сопротивление полимера при комнатной температуре равно 10^{10} ом·см. Одновременно было указано, что полимер содержит сопряженные двойные связи с *транс*-конфигурацией.

Hatao и сотрудники [7] получили полиацетилен на катализаторе $\text{Al}(\text{Et})_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 = 2 \div 10$, удельное сопротивление которого колебалось в пределах $10^3 \div 10^6$ ом·см, а ширина запрещенной зоны 0,45—0,67. Они показали, что кристаллические полимеры ацетилена имеют большую электропроводность и меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с аморфными.

В данной работе нами исследованы электрические свойства различных образцов полиацетилена, полученных в широком интервале температур (от $+60$ до -60°), в различных растворителях и при различном соотношении компонентов катализатора. Это дало нам возможность установить некоторую зависимость между условиями полимеризации и электрическими свойствами полиацетиленов.

Экспериментальная часть

Очистка ацетилена и растворителей (гептан, хлорбензол) производилась общепринятыми методами.

Полимеризация ацетилена производилась на катализаторах $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{O}_9)_3\text{—TiCl}_4$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—VoCl}_3$, компоненты которых использовались в виде разбавленных в гептане растворов.

Методика опытов по полимеризации. Стекло́нный реактор в течение 8—10 минут продувался гелием, а затем в токе инертного газа шприцем вводились определенные количества компонентов катализатора и растворитель. После этого включали мешалку и спустя 3—4 минуты начинали подачу ацетилена со скоростью 50 мл/мин. Продолжительность опытов — 1 час. По окончании полимеризации к реакционной массе приливали 50 мл изопропилового спирта, 20 мл соляной кислоты (1:1) и интенсивно перемешивали. Полимер быстро отфильтровывали, промывали спиртом и водой, а затем сушили в вакууме при температуре кипящей водяной бани.

Условия опытов и выходы полимеров приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что на выход и свойства полиацетилена кроме соотношения компонентов катализатора существенное влияние оказывают температура и среда полимеризации. Все образцы полиацетилена представляют из себя черный порошок, но, в зависимости от условий получения, отличаются по форме частичек и блеску.

Дальнейшее изучение показало, что, кроме внешних признаков, эти полимеры отличались друг от друга также по кристалличности и электрическим свойствам.

Электрические свойства полиацетиленов измерялись на образцах, изготовленных в виде диска, толщиной 0,06—0,12 см и диаметром 3 см. Установлено [2], что удельное сопротивление полимеров достигает постоянной величины, когда образец сжат под давлением 80 кг/см² и выше. В другой работе [7] найдено, что для полиацетиленов критической нагрузкой является 140 кг/см². Исходя из этих данных, нами при прессовке образцов выбрано давление 150 кг/см².

Таблица 1

Номера образцов	Каталитическая система			Реакционная среда	Температура полимеризации, °С	Выход полимера, г на г/TiCl ₄ (VoCl ₃)	Вид образца
	Металлоорганическое соединение (I)	Соединение переходного металла (II)	Молярное соотношение I:II				
1	Al(изо-C ₄ H ₉) ₃	TiCl ₄	6	хлорбензол	-60	10	чешуйчатый порошок
2	"	"	6	"	-20	7,5	"
3	"	"	6	"	0	8,1	"
4	"	"	6	"	+20	8,7	"
5	"	"	6	"	+60	4,3	тонкодисперсный порошок
6	"	"	9	n-гептан	-60	10	"
7	"	"	6	"	0	4,75	"
8	"	"	3	"	+60	2,3	"
9	"	VoCl ₃	5	"	0	4,7	"

$C_{AlR_3} = 0,38$ г/мл в гептане; $C_{TiCl_4 (VoCl_3)} = 0,08$ г/мл в гептане. Количество TiCl₄ во всех опытах составляет 0,00084 г/моль (0,16 г).

Электрическое сопротивление измерялось постоянным током на приборах MOM-3 и Е6-3. Образец помещался в специально сконструированный стеклянный вакуумный сосуд с масляным обогревом. Температура образца повышалась со скоростью 1 град./мин и измерялась медь-константановой термопарой.

Результаты измерений и их обсуждение

В таблице 2 приведены результаты измерений полупроводниковых свойств полиацетиленов.

Таблица 2

Номера образцов	Интервал температур °С	ρ_0 ом·см	ρ_{20} ом·см	α °/°
1	20—56	$1 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^7$	0,55
	56—150	$2,8 \cdot 10^3$		0,22
2	20—54	$2,1 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^9$	0,79
	54—150	$2,9 \cdot 10^8$		0,12
3	20—110	$2,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^8$	0,44
4	20—110	$5,8 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^8$	0,61
5	20—110	$3,9 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^9$	0,79
6	20—134	$1,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{10}$	1,01
7	20—140	$2,9 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^9$	0,67
8	20—110	$2,7 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^{12}$	0,95
9	20—110	$3,8 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^9$	0,44

Из таблицы видно, что всем образцам полиацетилена присущи полупроводниковые свойства, т. е. большая электропроводность и малая ширина запрещенной зоны.

Электрические свойства полиацетилена, полученного в среде хлорбензола, сильно зависят от температуры полимеризации. Так, образец 1, полученный при -60°C , имеет при комнатной температуре удельное электрическое сопротивление $5,7 \cdot 10^7$ ом·см, что несколько меньше, чем у образцов 2, 3, 4 и 5. Это можно также наблюдать при рассмотрении температурной зависимости удельного объемного сопротивления (рис. 1) полиацетиленов, полученных при различных температурах. Энергия активации проводимости при этом изменяется несколько своеобразно (рис. 2, кривая 1). При переходе температуры от -60° к -20° в образцах наблюдается незначительное уменьшение энергии активации проводимости, а при переходе к 0, $+20$ и $+60^{\circ}$ имеет место резкое возрастание последней.

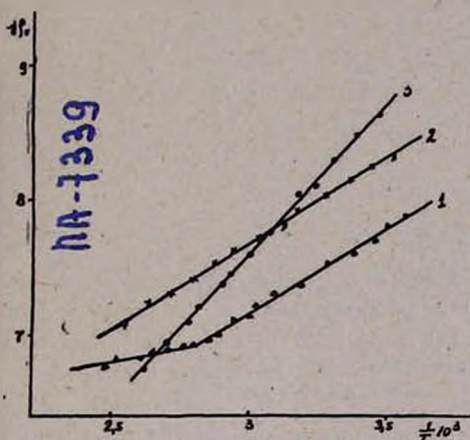


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от $\frac{1}{T} 10^3$ для полиацетиленов, полученных при различной температуре полимеризации в среде хлорбензола 1 — -60°C ; 2 — 0°C ; 3 — $+60^{\circ}\text{C}$.

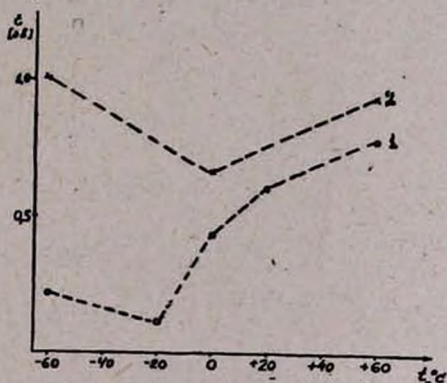


Рис. 2. Зависимость энергии активации электропроводности полиацетиленов от температуры полимеризации, рассчитанная при $+60^{\circ}\text{C}$. 1 — среда полимеризации хлорбензол; 2 — среда полимеризации *n*-гептан.

Рентгеноструктурный анализ указанных полимеров показал, что с повышением температуры полимеризации степень кристалличности полимеров уменьшается.

Совершенно иная закономерность зависимости электрических свойств от температуры полимеризации наблюдается в образцах полиацетиленов, полученных в среде *n*-гептана.

С повышением и понижением температуры полимеризации от 0° наблюдается резкое увеличение как удельного электрического сопротивления (таблица 2), так и энергии активации проводимости (рисунок

2, кривая 2). Рентгенограммы* показали, что кристалличность полимеров также наибольшая при 0° , а с повышением и понижением температуры полимеризации она падает.

Из таблицы 2 видно, что полупроводниковые свойства полиацетиленов зависят не только от температуры полимеризации, но и от среды полимеризации.

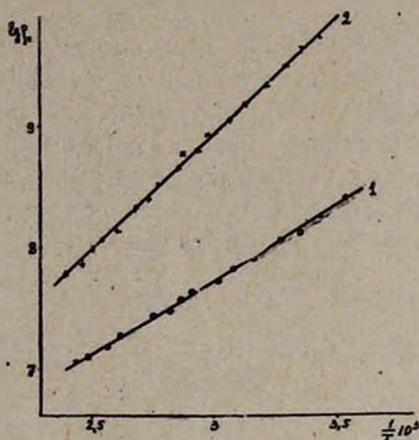


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от $\frac{1}{T} 10^3$ для полиацетиленов, полученных в различных средах при температуре полимеризации 0°C . 1 — среда хлорбензол; 2 — среда *n*-гептан.

Для сравнения была снята температурная зависимость логарифма удельного электрического сопротивления (рисунок 3) образцов полиацетиленов, полученных в среде хлорбензола и гептана при 0° и одинаковом соотношении компонентов катализатора (образцы 3 и 7). Полиацетилен, полученный в среде хлорбензола, имеет более низкое электрическое сопротивление во всем температурном интервале (кривая 1, рисунок 3), чем полимер, полученный в *n*-гептане (кривая 2, рисунок 3). Как и следовало ожидать, степень кристалличности полимера, полученного в среде хлорбензола, больше, чем у образцов, полученных в среде *n*-гептана.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 VIII 1965

* Рентгенограммы сняты и расшифрованы в лаборатории 4 ВНИИПолимер Барсегяном А. Д., которому авторы приносят свою благодарность.

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Ա. Զուխաջյան, Յու. Կ. Կաբալյան, Ն. Ֆ. Կոսկովա և Լ. Գ. Մելիքյան

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրել ենք հեպտան և քլորբենզոլ լուծիչներում և ջերմաստիճանային մեծ ինտերվալներում (-80° -ից $+80^{\circ}$) մետաղօրգանական կատալիզատորների ներկառնությամբ ստացված պոլիացետիլենների էլեկտրական հատկությունները:

Ստացված պոլիմերները ցուցաբերում են օրգանական կիսահաղորդիչների համար տիպիկ էլեկտրական հատկություններ: Պոլիմերների բոլոր նմուշներում նկատվում է ուղղաձուլին կապ՝ տեսակարար էլեկտրական ծավալային դիմադրության և ջերմաստիճանի միջև: Օրոշ է տրված, որ պոլիմերացման ջերմաստիճանի նվազելուն զուգընթաց նկատվում է ստացված պոլիացետիլենների տեսակարար ծավալային դիմադրության, ակտիվացման էներգիայի նվազում և պոլիմերների բյուրեղականության մեծացում: Պոլիմերացման միջավայրի բեռնալնության փոփոխումից կախված (ճ-հեպտանից քլորբենզոլին անցնելիս) տեղի է ունենում պոլիմերների կիսահաղորդչային հատկությունների խիստ լավացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Пеньковский, Усп. хим., 33, 1232 (1964).
2. Х. Инокути, Х. Акаматы, Электропроводность органических полупроводников. ИЛ, 1963 г.
3. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, В. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Менделеева, 5, 507 (1960).
4. А. Т. Вартанян, ЖФХ, 22, 769 (1948).
5. D. D. Eley, Nature, 162, 819 (1948).
6. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti accad. nazl. Lincei. VIII, 25, 3 (1958).
7. M. Hatano, S. Kambare, S. Okamoto, J. Pol. Sci., 51, S 26 (1961); S. Kambara, M. Hatano, Bull. Tokyo Inst. Technol., № 52, 109 (1963).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

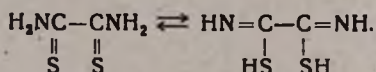
УДК 543.553+546.719

**Взаимодействие гидрорубеановой кислоты
 с перренат-ионом**

В. М. Тараян и А. Г. Гайбалян

Показано, что семивалентный рений не реагирует с гидрорубеановой кислотой в широком диапазоне кислотности. В отличие от семивалентного, четырехвалентный рений образует с гидрорубеановой кислотой осадок сульфида рения. Установлено, что осадок сульфида рения содержит в себе до 34% серы и, по-видимому, представляет собой смесь сульфида (IV) и элементарной серы. Изучены оптимальные условия для количественного выделения рения гидрорубеановой кислотой.

Среди предложенных для рения реагентов заметное место занимают серу- и азотсодержащие органические соединения. К подобным реагентам, поведение которых по отношению к соединениям рения еще не исследовано, принадлежит и гидрорубеановая кислота, которая по своему элементарному составу довольно близко стоит к роданистоводородной кислоте. Соединение это, по-видимому, может существовать в двух таутомерных формах [1]:



В воде она сравнительно мало растворима и постепенно разлагается с образованием щавелевой кислоты, аммиака и сероводорода.

Обладая весьма слабо выраженными кислотными свойствами ($K = 3 \cdot 10^{-10}$), гидрорубеановая кислота дает с катионами ряда металлов (Cu, Ni, Co) труднорастворимые и характерно окрашенные соединения [1].

Нижеприведенное исследование имеет цель выяснить возможности применения гидрорубеановой кислоты в качестве реагента на соединения рения.

Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов

Применялись: раствор перрената аммония, *x. r.*, 0,25% алкогольный раствор гидрорубеановой кислоты и 20% раствор хлорида олова в 6 н соляной кислоте.

Вначале исследование проводилось с семивалентным соединением рения, т. е. с растворами, содержащими перренат-ион в широком интервале значений pH (1,65—11,2). Однако Re(VII) , даже при нагревании, с гидрорубеановой кислотой не реагировал. Какого-то изменения окраски исходных растворов или же образования нерастворимого осадка не наблюдалось.

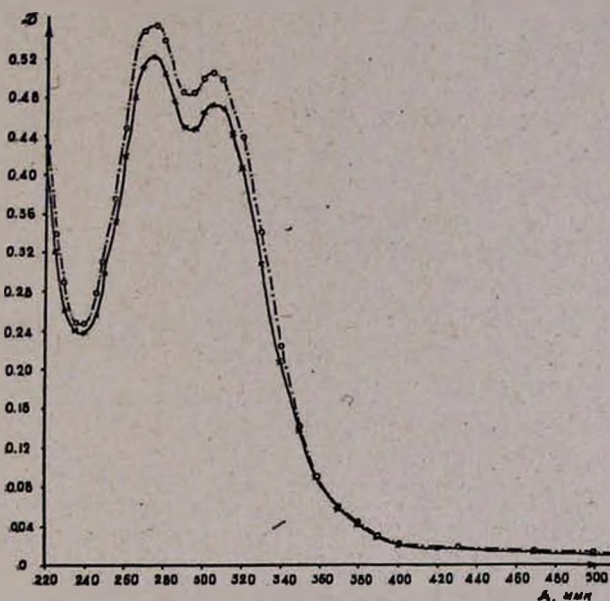


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов 1) гидрорубеановой кислоты, 2) смеси гидрорубеановой кислоты с перренатом.

Исследование смеси растворов перрената и гидрорубеановой кислоты в ультрафиолетовой области спектра* показало, что взаимодействие между указанными веществами не имеет места, поскольку как раствор реагента — гидрорубеановой кислоты, так и раствор, содержащий последнюю в смеси с перренатом, обладают аналогичными спектрами поглощения (рис. 1), не отличающимися друг от друга величиной оптической плотности.

Дальнейшие опыты проводились с восстановленной формой рения, для чего к испытуемой смеси перрената и двухлористого олова добавлялся раствор гидрорубеановой кислоты. Свойства реагента, а также литературные данные, говорят о том, что рубеанаты осаждаются из аммиачной или нейтральной среды. Однако в указанных средах олово гидролизуеться. Последнее обстоятельство вынуждало проводить реакцию перрената, гидрорубеановой кислоты и хлористого олова в кислой среде.

* Измерения производились на спектрофотометре СФ-4а.

Первые качественные опыты показали, что в описанных условиях гидрорубеановая кислота реагирует с восстановленной формой рения с образованием бурого-черного нерастворимого осадка.

Далее определялись условия, необходимые для количественного выделения рения из раствора указанным реагентом. Так исследовалась полнота осаждения рения в зависимости от кислотности среды. С этой целью выделенные при различной кислотности осадки* растворялись в смеси NaOH и H_2O_2 , и в полученном растворе фотометрически определялся рений роданидным методом. Соответствующие данные приведены в виде графика на рисунке 2 и говорят о том, что с повышением кислотности исследуемого раствора повышается и растворимость осадка. В 0,5 н растворе HCl осадок еще заметно растворим (осаждается только 44% взятого количества рения). По этой причине последующие опыты ставились при более низкой кислотности с учетом кислоты, содержащейся в растворе SnCl_2 , и, во избежание гидролиза SnCl_2 , в сравнительно узком интервале значений pH (1,05—2,1).

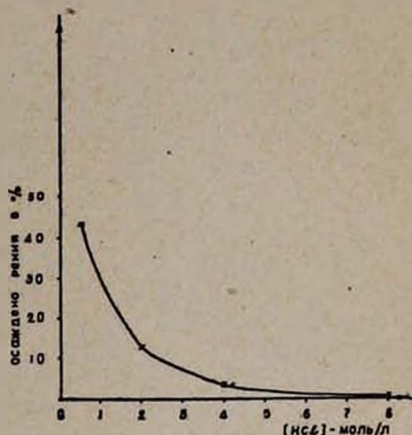


Рис. 2. Зависимость полноты осаждения рения (IV) гидрорубеановой кислотой от кислотности раствора.

Данные, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что оптимальная для осаждения рения гидрорубеановой кислотой кислотность среды — это $\text{pH} \approx 1,70$.

Однако и в условиях оптимальной кислотности рений осаждается только на 98,5%. В этой связи изучалась полнота осаждения рения в зависимости от количества осаждающего реагента — гидрорубеановой кислоты (см. рис. 4).

Для исследования зависимости полноты осаждения рения от продолжительности нагрева осаждение рения гидрорубеановой кислотой проводилось при температуре (70°C), но с различной продолжительностью нагрева, после чего осадки фильтровались, и содержание рения в них определялось вышеописанным методом (рис. 5).

Данные, приведенные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что полнота осаждения рения гидрорубеановой кислотой в избранных оптимальных условиях достигается не ранее 80 минут. Несомненный интерес представляло определение состава осадка, образующегося при взаимодействии перрената, двухлористого олова и гидрорубеановой кислоты. Известно [1], что осадки, получаемые при взаимодей-

* Исследуемые осадки одновременно с рением содержали и олово. Последнее не мешает фотометрическому определению рения роданидным методом.

ствии гидрорубеановой кислоты с солями различных металлов, подразделяются на две группы. К первой принадлежат осадки, полу-

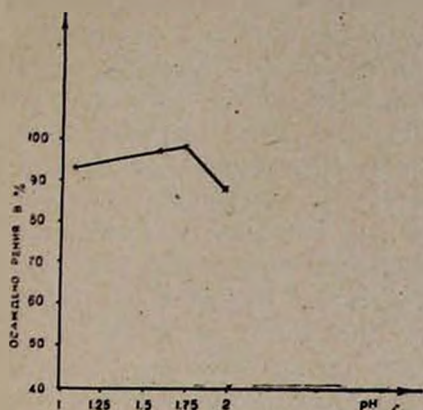


Рис. 3. Зависимость полноты осаждения рения (IV) гидрорубеановой кислотой от pH среды.

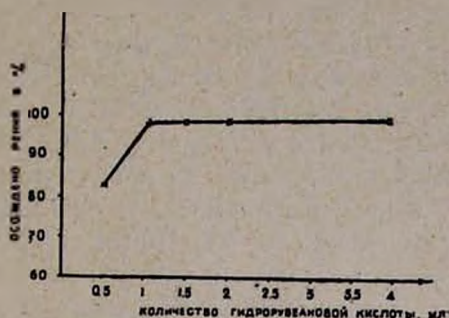


Рис. 4. Зависимость полноты осаждения рения (IV) от количества гидрорубеановой кислоты.

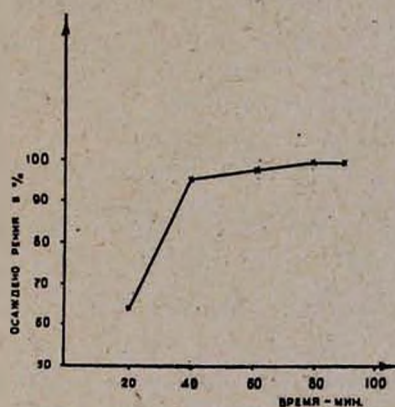
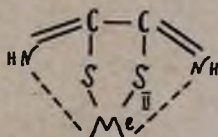
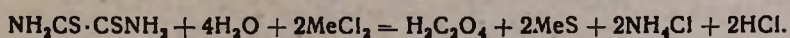


Рис. 5. Зависимость полноты осаждения рения от продолжительности нагревания:

чаемые при взаимодействии гидрорубеановой кислоты с солями (Cu, Co, Ni, Zn, Pd) с общей формулой:

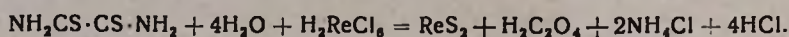


Ко второй группе принадлежат Fe, Ag, Cd, Hg, Ru и In, образующие, ввиду непрочности их рубеанатов, сульфиды. Последние образуются или путем медленного разложения рубеанатов, или же сразу выпадают соответственно нижеследующей простой схеме:



Для того, чтобы определить, к какой из этих двух групп принадлежит осадок, образуемый рением с гидрорубеановой кислотой, в первую очередь следовало предварительное восстановление перрената осуществлять не хлоридом олова, а каким-либо другим восстановителем, ибо при использовании двуххлористого олова полученный осадок кроме рения содержал и заметные количества олова. Поскольку известно, что избыток олова (II) в солянокислой среде восстанавливает перренат-ион до соединения Re (IV) [2], в качестве подходящего реагента был избран солянокислый гидразин, способный также восстановить соединение Re (VII) в Re (IV), и, в частности, в гексахлороренат [3]. Далее, к полученному кислому раствору гексахлороренат-иона добавлялась гидрорубеановая кислота. Внешний вид осадка и отношение к различным реактивам показывали сходство его с обычным сернистым рением. При анализе промытого и высушенного осадка оказалось, что он содержит около 33,14% серы и около 67% рения. Исследование было повторено с той только разницей, что для предварительного восстановления перрената в четырехвалентный рений была использована аскорбиновая кислота. Процесс восстановления осуществлялся в 3—4 н растворе HCl. Полученный в этих условиях осадок содержал 33,95% серы*. Исследовался также и раствор, получающийся после выпадения осадка. С помощью реактива Несслера в этом растворе был обнаружен аммиак, а реакцией с хлористым кальцием была открыта щавелевая кислота.

Таким образом, для реакции рубеановодородной кислоты с гексахлорорениевой, по-видимому, можно принять следующее уравнение:



Поскольку содержание серы (33—34%) в получаемом осадке несколько превышает теоретически ожидаемое для сульфида четырехвалентного рения (25,65%) и почти в такой же мере отстает от процентного содержания серы в его гептасульфиде (37,58%), следует принять, что осадок является фазой переменного состава, т. е. представляет собою смесь ReS_2 и элементарной серы, образующейся при разложении избытка гидрорубеановой кислоты. Следует отметить, что олово, осаждаясь одновременно с рением, выполняет функцию коагумента, в связи с чем создается возможность количественного осаждения 0,5 мг/л** рения без введения специального макрокомпонента (таблица 1).

* Элементарный анализ осадка на N, C и H не проводился, так как нагревание осадка в атмосфере кислорода при 800—900° приводило к образованию Re_2O_7 . Последний, как известно, летуч и легко поглощается щелочными поглотителями, обычно применяемыми при элементарном анализе органических соединений.

** опыты с меньшим количеством рения не проводились.

Таблица 1
Осаждение рения гидрорубеановой
кислотой

Концентрация рения в мг/л	Взято рения мкг	Найдено рения в осадке мкг
20,0	2000	2050
20,0	2000	2026
4,0	400	407
4,0	400	415
2,0	200	204
2,0	200	205
0,5	50	52
0,5	50	44

Молибден является сопутствующим рению элементом. В литературе нет данных, иллюстрирующих характер его взаимодействия с гидрорубеановой кислотой. Поставленные с этой целью опыты показали, что молибден (VI) в условиях, избранных нами для рения, ведет себя аналогично последнему.

Ереванский государственный
университет

Поступило 14 VII 1965

ՀԻԴՐՈՌՈՒԲԵԱՆԱԹՅՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐՈՒԵՆԱՏ-ԻՈՆՆԻ ՀԵՏ

Վ. Մ. Թառայան և Ա. Գ. Գայբալյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիդրոռուբեանաթթվի և պերոբենատ-իոնի փոխադրեցության ռեակցիան: Յոթավալենտ ռենիումը թթվալոսության լայն ինտերվալում ռեակցիայի մեջ չի մտնում հիդրոռուբեանաթթվի հետ. քառավալենտ ռենիումը հիդրոռուբեանաթթվի հետ առաջացնում է ռենիումի սուլֆիդի նստվածք, որը պարունակում է մոտ 34% ծծումբ և, հալանաբար, իրենից ներկայացնում է Re (IV)-ի սուլֆիդի և էլեմենտար ծծմբի խառնուրդ:

Հետազոտված են հիդրոռուբեանաթթվից ռենիումի նստվածքի քանակական անջատման օպտիմալ պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вознесенский, Внутрикмоплексные соединения и их значение для аналитической химии. ГОНТИ, Ленинград—Москва, 1938.
2. E. K. Maun, E. K. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 72, 2254 (1950).
3. R. J. Meyer, Ch. Rulfs, Anal. Chem., 27, 1387 (1955).

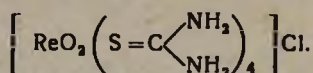
Спектрофотометрическое исследование реакций рения и молибдена с тиомочевинной

Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян и С. В. Вартамян

При взаимодействии рения (V) с тиомочевинной в присутствии стехиометрических количеств хлорида олова (II) образуется соответствующий комплекс рения (V) с максимумом поглощения при 330—340 мкм. Второй, значительно слабее выраженный максимум на кривой поглощения этого комплекса наблюдается при длине волны в 520—540 мкм. Высказано предположение, что в присутствии избытка хлорида олова образуется тиомочевинный комплекс рения (IV).

Установлено, что тиомочевина в растворах 2—8 н HCl, не содержащих SnCl₂, за сравнительно короткий промежуток времени (0,5—1 час) не восстанавливает перрената. Спектрофотометрическим исследованием показано, что соединения молибдена (VI) и молибдена (V) с тиомочевинной не взаимодействуют. Мешающее влияние объясняется образованием хлоридного комплекса молибдена (V), обладающего поглощением в области спектра 280—390 мкм, что совпадает с областью поглощения, характерной для тиомочевинного комплекса рения.

Реакция перренат-иона с тиомочевинной в присутствии олова (II) положена в основу одного из получивших распространение фотометрических методов определения рения [1]. Состав образующегося зеленовато-желтого комплексного соединения авторы выражают формулой



Определение рения этим методом можно проводить в присутствии только ограниченных количеств молибдена (не более 40—50 мкг/25 мл). Причины мешающего влияния больших количеств молибдена в литературе не рассматриваются. Вместе с тем объяснение причин подобного поведения молибдена, быть может, помогло бы устранить эту помеху. Вопрос этот представляет несомненный практический интерес, поскольку молибден, как известно, почти всегда сопровождает рений.

Разрешение поставленной задачи в первую очередь осуществимо путем сравнительного спектрофотометрического исследования реакций тиомочевинной с рением и молибденом. Это тем более необходимо, что имеющиеся литературные данные по спектрофотометрическому исследованию тиомочевинных комплексов рения имеют несколько предварительный характер [2], а возможность образования соответствующих

комплексов молибдена в растворах никем не изучалась*. Ниже излагаются результаты спектрофотометрического исследования реакции рения и молибдена с тиомочевинной. Все измерения проводились спектрофотометром СФ-4а. Были использованы растворы перрената и молибдата различной концентрации. Раствор перрената готовился растворением точной навески металлического рения в смеси соляной кислоты с перекисью водорода, а титр раствора молибдата аммония устанавливался весовым методом.

Спектрофотометрическое исследование тиомочевинного комплекса рения. Для выяснения возможных форм валентности рения в соответствующем тиомочевинном комплексе были изучены кривые светопоглощения растворов, содержащих следующие системы: перренат—соляная кислота, тиомочевина—соляная кислота, перренат—хлорид олова (II) — соляная кислота, рений (V) — тиомочевина — соляная кислота, Re (IV) — тиомочевина — соляная кислота. Соединения рения (V) и рения (IV) получались добавлением к исследуемому раствору смеси перрената и тиомочевины рассчитанного количества хлорида олова (II), т. е. смешением изомолярных растворов перрената и хлорида олова (II) в отношении 1:1 и 1:1,5 в присутствии большого избытка тиомочевины. Прежде всего была исследована возможность восстановления перрената в

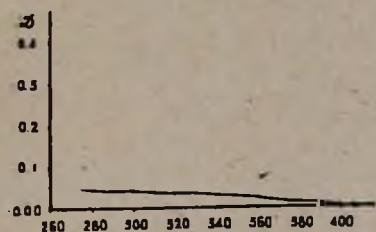


Рис. 1. Кривая светопоглощения смеси: $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KReO_4 и $3,2 \cdot 10^{-2}$ М ThIO^{**} в 4 н HCl .

солянокислой среде тиомочевинной. С этой целью система перренат— HCl исследовалась при различной кислотности среды (2—8 н HCl), при комнатной температуре в присутствии избытка тиомочевины. При сопоставлении полученных результатов (рис. 1) с данными, приведенными в виде графика на рисунке 2 (кривая 3), можно прийти к выводу, что в избранных нами условиях кислотности и температуры восстановление перрената тиомочевинной за сравнительно короткий промежуток времени (0,5—1,0 час — продолжительность фотометрического определения) не имеет места.

На рисунке 2 приведена кривая светопоглощения раствора, содержащего перренат и хлорид олова (II) в молярном отношении 1:1 и избыток (20—100 кратный) тиомочевины при 2—4 н по HCl кислотности. Максимум на кривой 3 рисунка 2 наблюдается при длине волны 330—340 мμ. Одновременно наблюдается слабовыраженный, второй максимум в области спектра 520—540 мμ, по-видимому, обусловленный образованием того же самого тиомочевинного комплекса рения (V).

* Тиомочевинные комплексы молибдена (III) и молибдена (V) в твердом виде описаны в литературе [3].

** Тиомочевина.

Для исследования системы рений (IV) — тиомочевина — HCl изомольярные растворы перрената и хлорида олова (II) смешивались в отношении 1:1,5 в присутствии избытка тиомочевины (20—100 кратного) при 2—4 н по HCl кислотности. Оказалось, что характер кривых ничем не отличается от кривых светопоглощения растворов

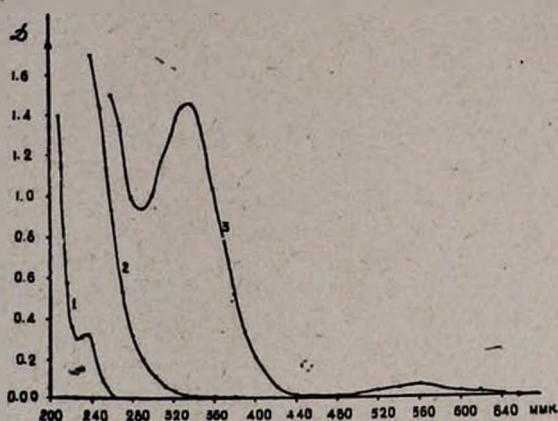


Рис. 2. Кривые светопоглощения смеси: $6,5 \cdot 10^{-3}$ М ThIO в 4 н HCl (кривая 1), $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KReO_4 и $3,2 \cdot 10^{-4}$ М SnCl_2 в 4 н HCl (крив. 2), $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KReO_4 , $3,2 \cdot 10^{-4}$ М SnCl_2 и $6,5 \cdot 10^{-3}$ М ThIO в 4 н HCl (крив. 3).

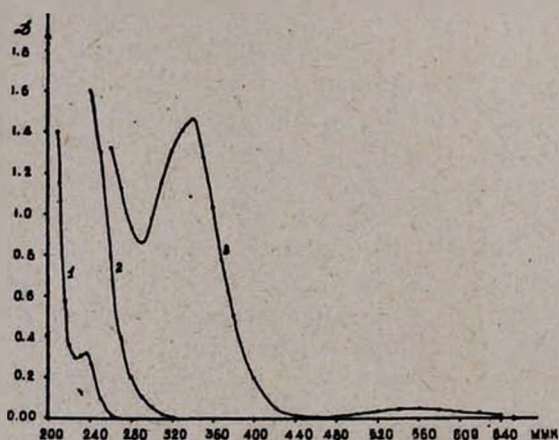


Рис. 3. Кривые светопоглощения смеси: $6,5 \cdot 10^{-3}$ М ThIO в 4 н HCl (кривая 1), $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KReO_4 и $4,8 \cdot 10^{-4}$ М SnCl_2 в 4 н HCl (кривая 2), $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KReO_4 , $4,8 \cdot 10^{-4}$ М SnCl_2 и $6,5 \cdot 10^{-3}$ М ThIO в 4 н HCl (крив. 3).

тиомочевинных комплексов рения (V) (рис. 3). Следует отметить, что кривые светопоглощения тиомочевинного комплекса рения (IV) и ре-

ния (V) не изменялись во времени и даже через сутки в точности воспроизводились. Была также снята кривая светопоглощения раствора, содержащего перренат, избыток хлорида олова (II) и избыток тиомочевины. В этом случае на кривой (рис. 4) сохраняется характерный для тиомочевинного комплекса рения (V) максимум при 330—340 мкм, но в отличие от предыдущих 2 случаев, раствор, содержащий избыток хлорида олова (II), обладает в интервале волн 380—580 мкм заметной оптической плотностью. Последнее обстоятельство, по-видимому, обусловлено образованием тиомочевинного комплекса рения (IV), который получается в присутствии большого избытка восстановителя (SnCl_2).

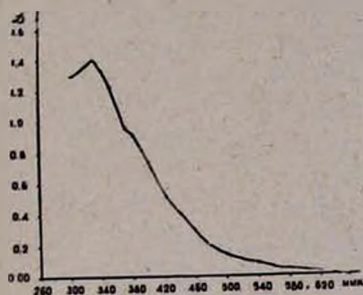


Рис. 4. Кривая светопоглощения смеси: $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KReO_4 , $6,5 \cdot 10^{-3}$ М ThIO и $5 \cdot 10^{-2}$ М SnCl_2 в 4 н HCl .

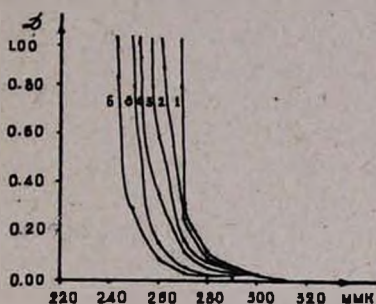
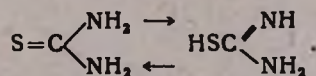


Рис. 5. Зависимость светопоглощения растворов тиомочевины от кислотности среды: 1—нейтр. среда, 2—1 н HCl , 3—2 н HCl , $[\text{ThIO}] = 2 \cdot 10^{-3}$ М, 4—3 н HCl , 5—4 н HCl , 6—5 н HCl .

Спектрофотометрическое исследование возможности образования тиомочевинного комплекса молибдена. Для выяснения возможности образования тиомочевинного комплекса молибдена сняты кривые светопоглощения тиомочевины в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 5). Приведенные на рисунке 5 кривые свидетельствуют о том, что с повышением кислотности характерный для тиомочевины максимум (235 мкм) на кривой светопоглощения смещается в более коротковолновую область спектра (208—210 мкм), что следует объяснить протонизацией тиомочевины:



На рисунке 6 приведена кривая светопоглощения раствора смеси молибдена (VI) и тиомочевины в области спектра 220—280 мкм. Эта кривая довольно хорошо совпадает с кривой светопоглощения раствора тиомочевины. Вместе с тем, оптическая плотность в области максимума светопоглощения представляет собою сумму оптических плотностей раствора тиомочевины и раствора молибдена (VI).

Совпадение максимумов на кривых светопоглощения растворов содержащих тиомочевину, и растворов, представляющих собою смесь молибдена (VI) и тиомочевину, и отсутствие в последнем случае отклонения от явления аддитивности, несомненно, говорит о том что в условиях вышеупомянутых экспериментов взаимодействия между молибденом (VI) и тиомочевинной не происходит.

Аналогично было исследовано взаимодействие между раствором молибдена (V) и тиомочевинной. Раствор молибдена (V) получался восстановлением молибдата гидразином в солянокислой среде [4]. Были сняты соответствующие кривые светопоглощения в 5 н соляной кислоте (рис. 7). Из приведенных на рисунке 7 кривых светопоглощения следует, что максимум на кривой светопоглощения молибдена (V) наблюдается при длине волны 300—305 мкм. Добавление тиомочевины не смещает указанного максимума, но одновременно наблюдается сильное повышение оптической плотности исследуемого раствора в интервале волн 220—250 мкм, что может быть объяснено светопоглощением самой тиомочевины, поскольку для нее характерен максимум именно в этой области спектра (рис. 5). Из приведенных данных следует, что кривая светопоглощения смеси Мо (V) и тиомочевины представляет

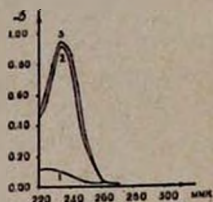


Рис. 6. Кривые светопоглощения: ThIO (кривая 1), Mo^{VI} (кривая 2), ThIO и Mo^{VI} совместно (кривая 3). $[\text{ThIO}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Mo}^{\text{VI}}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

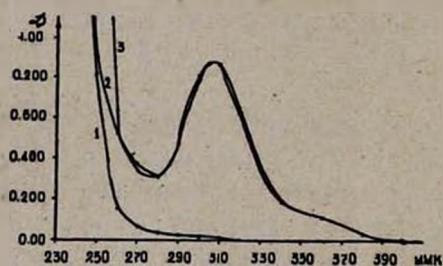


Рис. 7. Кривые светопоглощения: ThIO (кривая 1), Mo^{V} (кривая 2) Mo^{V} и ThIO в 5 н HCl (кривая 3). $[\text{ThIO}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Mo}^{\text{V}}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

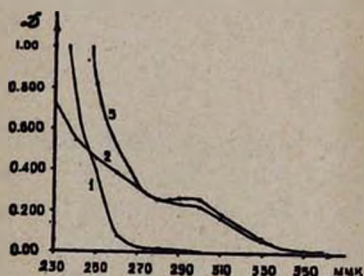


Рис. 8. Кривые светопоглощения: ThIO (кривая 1), Mo^{V} (кривая 2), ThIO и Mo^{V} совместно (кривая 3) в 5 н H_2SO_4 . $[\text{ThIO}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Mo}^{\text{V}}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

себою кривую светопоглощения хлоридного комплекса молибдена (V). Последнее подтверждается литературными данными, согласно которым молибден (V) в 4 н HCl обладает максимумом светопоглощения именно в этой области спектра [5, 6]. Для подтверждения этого положения были также сняты кривые светопоглощения смеси молибдена (V) и тиомочевины в сернокислом растворе (рис. 8). В последнем случае характерного для соединения молибдена (V) максимума

(300—305 мкм) здесь не наблюдается, что также говорит в пользу образования хлоридных комплексов молибдена (V) в солянокислой среде.

Все вышеприведенное говорит о том, что в описанных выше условиях взаимодействие между молибденом (VI) и тиомочевиной, а также между молибденом (V) и тиомочевиной, не имеет места.

На основании всего изложенного мешающее влияние молибдена при определении рения тиомочевиной следует объяснить тем, что в условиях определения рения молибден восстанавливается до пятивалентного состояния и образует соответствующий хлоридный комплекс, светопоглощение которого довольно заметно проявляется в области спектра 380—390 мкм — области, характерной для светопоглощения рений-тиомочевинного комплекса.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 15 VII 1965

ԹԻՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱՋՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ն. Հովսեփյան, Ս. Ն. Պողոսյան և Ս. Վ. Վարդանյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ապացուցված է անագի քլորիդի (II) ատոխիոմետրիկ քանակի ներկայությամբ ռենիում (V)-ի թիոմիդանյութային կոմպլեքսի առաջացումը, որն ունի լուսակլանման մաքսիմում 330—340 մմկ մարզում:

Թիոմիդանյութը 2—8 ն HCl-ի լուծույթում, SnCl_2 -ի բացակայությամբ չի վերականգնում պերոքսիտը 0,5—1 ժամվա ընթացքում:

Ցույց է տրված, որ մոլիբդեն (V)-ի և մոլիբդեն (VI)-ի միացությունները թիոմիդանյութի հետ ռեակցիայի մեջ չեն մտնում: Աղաթթվային միջավայրում ռենիումի ֆոտոմետրիկ որոշման ժամանակ մոլիբդենի խանգարող ազդեցությունը բացատրվում է մոլիբդեն (V)-ի քլորիդային կոմպլեքսի ներկայությամբ, որը դեռևս ունի լուսակլանում 380—390 մմկ-ի մարզում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, ЖАХ, 228 (1955).
2. Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, ДАН СССР 145, 355 (1962).
3. В. И. Спицин, И. Д. Колли, Там Вень-Ся, ЖНХ, 9, 99 (1964).
4. А. И. Бусев, Чжан-Фань, ЖАХ, 14, 445 (1959).
5. А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, ЖНХ, 4, 585 (1959).
6. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 19, 586 (1966).

УДК 542.921+547.333.4+547.334

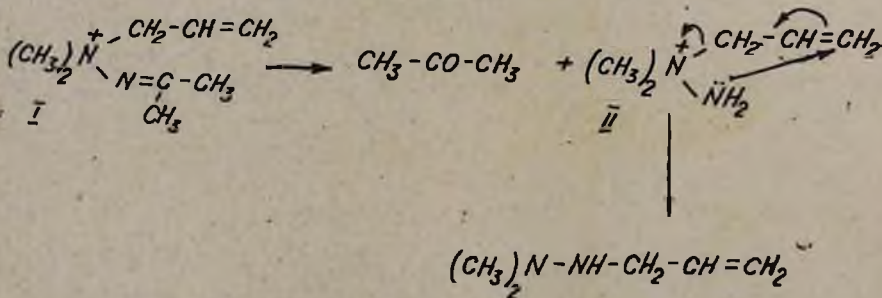
XLVIII. О перегруппировке четвертичных гидразиниевых солей

Четвертичные гидразининовые соли, содержащие группу аллильного типа, под действием водной щелочи подвергаются перегруппировке с образованием триалкилгидразинов с обращенной аллильной группой.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, способные образовывать под действием водной щелочи аммониевый комплекс с α, β - и γ, δ -непредельными группами, подвергаются реакции перегруппировки—расщепления с образованием карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1].

Интересно было выяснить, нельзя ли участвующую в реакции перегруппировки—расщепления группу винильного типа заменить группой $-N=C\diagdown$. С этой целью нами подвергнута воднощелочному расщеплению четвертичная гидразониевая соль I.

Расщепление соли I привело к образованию ацетона и диметилаллилгидразина с выходами 59 и 65%, соответственно. Можно было предположить, что реакция протекает согласно схеме

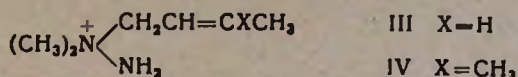


включающей в себя стадии гидролиза и внутримолекулярной перегруппировки промежуточно образующейся гидразиниевой соли II с пятичленным циклическим переносом.

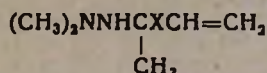
Для проверки этого предположения нами была синтезирована соль II и изучено ее взаимодействие с водной щелочью. И действи-

тельно, воднощелочное расщепление соли II привело к образованию диметилаллилгидразина с выходом 70%.

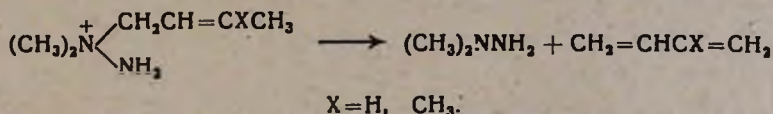
Нетрудно заметить, что в случае правильности предложенной выше схемы перегруппировки при внесении в гидразиниевый комплекс замещенной аллильной группы взамен незамещенной должно наблюдаться ее обращение. И на самом деле, взаимодействие с водной щелочью гидразиниевых солей общей формулы



привело к образованию гидразинов строения:



с выходами 67 и 68%, соответственно. Одновременно, реакция сопровождалась образованием небольших количеств (10—20%) продуктов отщепления: диметилгидразина и соответствующего диена:



Однако, дальнейшие исследования показали, что приведенная схема не полностью отражает течение реакции. Так, нам не удалось получить заметных количеств продуктов перегруппировки при взаимодействии солей II и IV с водой и при нагревании соли IV при 140°. Следовательно, наблюдаемая нами перегруппировка не является чисто внутримолекулярным процессом, для ее протекания необходим нуклеофильный реагент.

Следует отметить, что перегруппировка четвертичных гидразиниевых солей может быть успешно применена в препаративной химии в синтезе триалкилгидразинов, малодоступных другими способами.

Экспериментальная часть

Бромаллилат диметилгидразона ацетона (I) получен нагреванием эквимолекулярных количеств диметилгидразона ацетона [2] и бромистого аллила в растворе абсолютного спирта при 90° (15 мл спирта на 0,1 моля компонентов). Четвертичная гидразониевая соль осаждалась добавлением сухого эфира. Выход почти количественный. Найдено %: Br 37,20; N 13,37. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BrN}_2$. Вычислено %: Br 36,19; N 12,66.

Четвертичные гидразиниевые соли (II—IV) получены осторожным прикапыванием галоидного аллила к раствору эквимолекулярного

количества диметилгидразина в абсолютном спирте при охлаждении льдом. Из раствора соль осаждалась добавлением сухого эфира. Т. пл. солей II и III не удалось определить из-за их гигроскопичности. Т. пл. соли IV 119—120°. Для II найдено %: Br 44,36; N 15,28. $C_3H_{14}BrN_2$. Вычислено %: Br 44,19; N 15,46.

Для III найдено %: Cl 23,15; N 18,42. $C_6H_{15}ClN_3$. Вычислено %: Cl 23,58; N 18,64.

Для IV найдено %: Cl 21,13; N 17,09. $C_7H_{17}ClN_2$. Вычислено %: Cl 21,58; N 17,02.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь четвертичной соли и двойного молярного количества 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим холодильником. Расщепление проводилось в основном при температуре 95—105°. В случае солей I и II отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество гидразинных продуктов реакции, подщелачиванием солянокислого раствора, экстрагированием эфиром и перегонкой выделялись свободные гидразины. В отогнанном эфире титрованием определялось количество диметилгидразина. В случае солей III и IV гидразины выделялись сильным подщелачиванием перегона и экстрагированием эфиром. Образующийся при расщеплении соли III бутадиев улавливался в змеевиковом приемнике, охлаждаемом до -50°.

Расщепление бромаллилата диметилгидразона ацетона (I). Из 15 г (0,068 моля) соли получено 0,066 моля гидразинных продуктов реакции. Отгонкой воды от солянокислого раствора и количественным осаждением из отгона раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 9,54 г (58,7%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. Подщелачиванием выделено 0,0127 моля (18,6%) диметилгидразина с т. пл. оксалата 144—145° [3] и 4,4 г (64,7%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина. Т. кип. 102—103°/680 мм, d_{40}^{20} 0,7989, n_D^{20} 1,4330, M_{RD} 32,53; вычислено 32,36. Найдено %: C 58,89; H 11,86; N 27,76. $C_5H_{13}N_2$. Вычислено %: C 60,00; H 12,00; N 28,00.

Оксалат, т. пл. 114—115° (из ацетона). Найдено %: N 15,06. $C_7H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: N 14,73.

Пикрат, т. пл. 152—153° (из спирта).

Расщепление бромистого диметилаллилгидразиния (II). Из 16,8 г (0,092 моля) соли получено 0,082 моля гидразинных продуктов реакции. Из этого количества выделено 0,0086 моля (9,3%) диметилгидразина и 6,5 г (70,9%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина.

Расщепление хлористого диметилкротилгидразиния (III). Из 15 г (0,1 моля) соли выделено 0,0109 моля (10,9%) диметилгидразина и 7,7 г (67,5%) N,N-диметил-N'- α -метилаллилгидразина, т. кип. 106—107°/680 мм; d_{40}^{20} 0,7798, n_D^{20} 1,4238. M_{RD} 37,32; вычислено 36,98.

Найдено %: С 63,25; Н 12,18; N 24,32. $C_8H_{14}N_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 12,28; N 24,56.

По спектральным данным, вещество содержит незамещенную винильную группу и не содержит замещенной винильной группы (поглощение в областях 1640 и 3080 $см^{-1}$).

Оксалат, т. пл. 96—97° (из ацетона).

Получено (в пересчете на нормальные условия) 201,5 мл (8,9%) бутадиена, образующего тетрабромид с т. пл. 117°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметил-(γ,γ-диметилаллил)-гидразиния (IV). Из 14,7 г (0,089 моля) соли выделено 0,02 моля (22,6%) диметилгидразина и 7,7 г (67,8%) N,N-диметил-N'-α,γ-диметилаллил-гидразина. Т. кип. 118—120°/680 мм, d_4^{20} 0,7893, n_D^{20} 1,4310. M_{R_D} 41,96; вычислено 41,54. Найдено %: С 65,24; Н 11,62; N 21,88. $C_7H_{16}N_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 12,50; N 21,87.

По спектральным данным, вещество содержит незамещенную винильную группу и не содержит замещенной винильной группы (поглощение в областях 1640 и 3081 $см^{-1}$).

Оксалат, т. пл. 118—119° (из ацетона).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 VI 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLVIII. Չորրորդային հիդրազինիումային աղերի վերախմբավորման մասին

Ծ. Հ. Իճեկյան, Ժ. Գ. Գեգեկյան և Ա. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ ալլիլ խումբ պարունակող չորրորդային հիդրազինիումային աղերը, ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս, ենթարկվում են վերախմբավորման, առաջացնելով շրջված ալլիլային խմբով տրիալկիլհիդրազիններ: Ստացված են $(CH_3)_3NNHC(X)YCH=CH_2$ ընդհանուր ֆորմուլայով հիդրազիններ:

Այն փաստը, որ մեզ չի հաջողվել իրականացնել վերոհիշյալ խմբավորումը հիմքի բացակայությամբ, թույլ է տալիս ենթադրելու, որ այդ ռեակցիան չունի զուտ ներմոլեկուլային բնույթ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, 75 (1962); А. Т. Babayan, М. H. Indjikian, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
2. R. H. Wiley, S. C. Slaymaker, H. Krans, J. Org. Chem., 204 (1957).
3. Словарь орг. соед., т. 1, стр. 926.

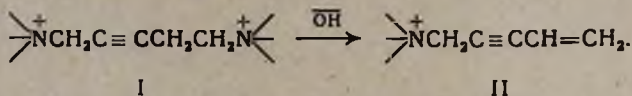
Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XLIX. Внутримолекулярная реакция типа диенового синтеза при воднощелочном расщеплении аммониевых солей

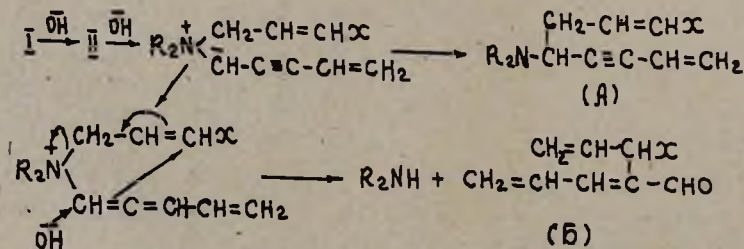
А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян и Г. Т. Бабаян

Установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пентен-4-ин-2-ильной группой также группу аллильного типа, не имеющую заместителя в β -положении к азоту, под действием водной щелочи первоначально претерпевают внутримолекулярную реакцию типа диенового синтеза с образованием диалкилди-гидроизоиндолинииевого комплекса. Последний в результате β -отщепления, и частично 1,6-отщепления, переходит в N,N -диалкилбензиламин с заместителями в ароматическом ядре.

Воднощелочное расщепление 1,5-ди(триалкиламмоний)-пентин-2 (I) протекает ступенчато, через стадию моноаммониевой соли II, содержащей пентен-4-ин-2-ильную группу [1]:



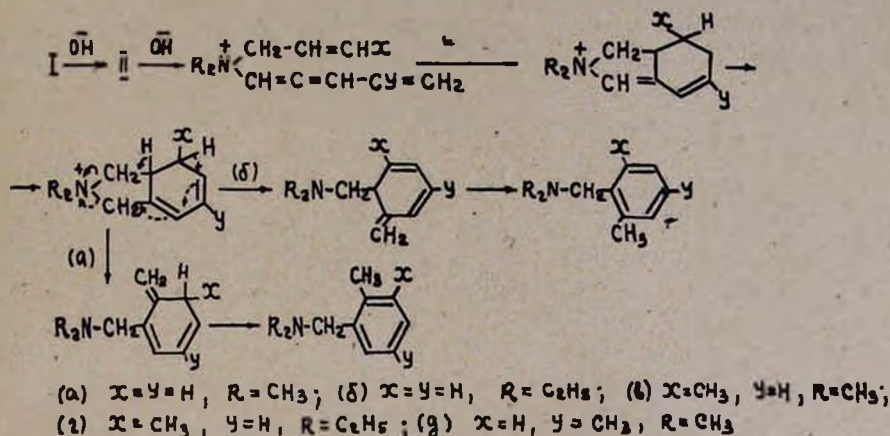
При наличии в этих солях групп аллильного типа во второй стадии реакции можно было ожидать образования продуктов как Стивенсовской перегруппировки (А), так и перегруппировки-расщепления (Б) [2], согласно схеме:



И действительно, в результате воднощелочного расщепления дибромаллилата 1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2 образуются высококипящий третичный амин ожидаемого состава $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ и небольшие количества вторичного амина и карбонильного соединения, состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ [1].

Однако, как выяснилось в дальнейшем [3], соединение $C_{12}H_{19}N$ является диэтил (2-метилбензил)-амином, а не предполагаемым 1-диэтиламино-1-аллилпентен-4-ином-2 (А). Последний был получен нами с хорошим выходом при смешении порошков моноаммониевой соли II и едкого кали [4].

Образование алкилированного в ядре N,N-диалкилбензиламина из солей I, содержащих алильного типа группу, не имеющую заместителя в β -положении к азоту, представляется нам протекающим согласно схеме, включающей в себя внутримолекулярную реакцию типа диенового синтеза, с последующей ароматизацией кольца в результате щелочного расщепления аммониевого комплекса.



Настоящая статья посвящена изучению этой интересной реакции на примере специально синтезированных [4] моноаммониевых солей II (а—д).

В предложенной схеме для нейтрализации аммониевого азота имеются два пути: (а) — 1,2-отщепление и (б) — 1,6-отщепление. В случае солей II $X=Y=H$ оба пути приведут к образованию одного и того же конечного продукта — диалкил (2-метилбензил)-амина. Судить о направлении реакции можно лишь на основании результатов расщепления солей II, в которых X или $Y \neq H$.

Расщепление соли IIв ($X=CH_3$), содержащей кротильный радикал, привело к образованию N,N-диметил(2,3-диметилбензил)амина, что свидетельствует об 1,2-отщеплении. По данным газожидкостной хроматографии, второго изомера имеется не более одного процента. Строение амина установлено образованием 2,3-диметилбензойной кислоты в результате осторожного окисления перманганатом калия [5]. В результате расщепления IIд ($Y=CH_3$) опять-таки в основном образуется продукт 1,2-отщепления — диметил(2,4-диметилбензил)амин. Содержание второго изомера в смеси — 11%.

Строение диметил(2,4-диметилбензил)амина установлено образованием 2,4-диметилбензойной кислоты при осторожном окислении перманганатом калия.

Таблица

Результаты взаимодействия аммониевых солей II с водной щелочью

Исходная четвертичная аммониевая соль	Продукты расщепления	Выходы при R =, %	
		CH ₃	C ₂ H ₅
$R_2N^+ \begin{cases} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2C \equiv CCH=CH_2 \end{cases}$ (IIa, IIб)	$R_2NCH_2-C_6H_4-CH_3, R_2NH, C_8H_{10}O$	80, 4, следы	54, 17, 5
$R_2N^+ \begin{cases} CH_2CH=CHCH_3 \\ CH_2C \equiv CCH=CH_2 \end{cases}$ (IIв, IIг)	$R_2NCH_2-C_6H_2(CH_3)_2, R_2NH, C_9H_{10}O$	49, 8, 1,5	35, 16, 10
$(CH_3)_2N^+ \begin{cases} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2C \equiv CCH_2=CH_2 \end{cases}$ (IIд)	$\left. \begin{array}{l} (CH_3)_2NCH_2-C_6H_3(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2NCH_2-C_6H_4-CH_3 \end{array} \right\}, (CH_3)_2NH, C_9H_{12}O$	73, 9, 0,5	—

Как видно из данных, приведенных в таблице, выходы бензил-аминов выше при $R=CH_3$ и наоборот, выходы вторичного амина, а следовательно и карбонильного соединения, выше при $R=C_2H_5$. Наличие метильной группы в γ -положении аллильной, оказывает неблагоприятное влияние, в то время как замена винильной на изопропенильную в пентен-4-ин-2-ильной группе заметного влияния не оказывает; выход амина 73% против 80%.

Экспериментальная часть

Расщепление дибромаллилата 1-диэтиламино-5-диметиламин-пентина-2 (I). Описание реакции щелочного расщепления соли I имеется в [1]. Приводим лишь данные относительно амина $C_{12}H_{18}N$. ИК-спектр свидетельствует о наличии бензольного кольца, с заместителями в 1,2-положении (740, 780, 1480, 1572, 1600, 3019, 3065 cm^{-1}); т. пл. пикрата 114–115°; не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом N,N-диэтил(2-метилбензил)-амина, полученного независимым синтезом [6]. Осторожным окислением перманганатом калия по прописи [5], из 3 г амина $C_{12}H_{18}N$ получено 2,5 г кристаллов 2-метилбензойной кислоты, плавящихся после перекристаллизации из воды при 104–105° [7].

Общее описание воднощелочного расщепления триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммониевых солей (II). К испытуемой соли добав-

ляется двукратное молярное количество 25%-ного водного раствора едкого кали. Начинается экзотермическая реакция с саморазогреванием смеси. Затем реакционная смесь нагревается на масляной бане. Отгон собирается в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. По окончании реакции эфирный экстракт реакционного остатка промывается солянокислым раствором из приемника. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты, отделяется, сушится и перегоняется. Обратным титрованием солянокислого слоя определяется общее количество образовавшегося амина. Подщелачиванием солянокислого слоя и экстрагированием эфиром извлекаются свободные амины. Экстракт сушится, эфир отгоняется, остаток перегоняется. В отогнанном эфире титрованием определяется количество летучих аминов. При наличии в отогнанном эфире смеси вторичного и третичного аминов добавляется акрилонитрил, оставляется на несколько суток, и количество вторичного амина определяется по образовавшемуся диалкил- β -цианэтиламину.

Расщепление бромистого диметилаллил(пентен-4-ин-2-ил)аммония (IIa). Из 66,8 г (0,29 моля) соли получено 0,2488 моля (85,8%) амина, содержащего 0,0125 моля (4%) диметиламина и 35 г (80%) N,N-диметил-(2-метилбензил)амина с т. кип. 69—70° при 7,5 мм; d_4^{20} 0,8998; n_D^{20} 1,5050. M_{R_D} 49,12; вычислено 48,72. Найдено %: С 80,49; Н 10,11; N 9,30. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: С 80,54; Н 10,07; N 9,39.

Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в 1,2-положении (743, 761, 1484, 1613, 3013, 3058 cm^{-1}); т. пл. пикрата 112°; не дает депрессии т. пл. пикрата в смеси с известным образцом [6]. Найдено %: N 14,81. $C_{18}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,75.

Из нейтральных продуктов выделены следы карбонильного соединения в виде 2,4-динитрофенилгидразона и 1,2 г полимерного вещества; найдено %: С 83,29; 82,99; Н 9,50; 9,89; по-видимому, продукт кротоновой конденсации образовавшегося альдегида, $C_8H_{10}O$.

Расщепление бромистого диэтилаллил(пентен-4-ин-2-ил)-аммония (IIb). Из 91 г (0,35 моля) соли получено 0,2815 моля (80%) амина, содержащего 0,06 моля (17%) диэтиламина, 2,77 г (7%) диэтилаллиламина, 33,3 г (54%) диэтил-2-метилбензиламина с т. кип. 92—93° при 6 мм; d_4^{20} 0,9060; n_D^{20} 1,5030; M_{R_D} 57,75; т. пл. пикрата 113—114°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом известного образца [6].

Из нейтральных продуктов выделено 1,95 г (5%) альдегида с т. кип. 83—84° при 40 мм; d_4^{20} 0,9487; n_D^{20} 1,4680; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 135—136°; не дает депрессии т. пл. в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном альдегида $C_8H_{10}O$, полученным из соли I [1]. Остаток — 6 г смолы.

Расщепление хлористого диметилкротил(пентен-4-ин-2-ил)-аммония (IIв). Из 56 г (0,28 моля) соли получено 0,223 моля (80%) амина, содержащего 0,0227 моля (8%) диметиламина и 22,1 г (49%) диметил(2,3-диметилбензил)-амина с т. кип. 101—102° при 15 мм; d_4^{20} 0,9084; n_D^{20} 1,5120. M_{R_D} 58,84; найдено %: С 80,89; Н 10,61; N 8,42. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

Спектр комбинационного рассеяния свидетельствует о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в 1,2,3-положениях (685, 722, 836, 1092, 1599 cm^{-1}), т. пл. пикрата 124—125°. Согласно литературным данным, пикрат диметил(2,3-диметилбензил)амина плавится при 124,5—125° [5]. Найдено %: N 14,34. $C_{17}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,28.

По данным газожидкостной хроматографии процентное содержание диметил(2,3-диметилбензил)амина составляет 99%. Хроматография осуществлена на приборе, описанном в работе [8]. Колонка ($200 \times 0,4$ см³) заполнена 4% п. э. г. на рисорбе, скорость газоносителя (азота) 60 мл/мин, $t=104^\circ$. В перегонной колбе осталось 4,6 г смолы. Найдено %: С 81,00; Н 10,20; N 9,17. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

Из нейтральных продуктов выделено 0,55 г (1,5%) альдегида с т. кип. 80—85° при 8 мм; d_4^{20} 0,9803; n_D^{20} 1,5291, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 153—154°. Найдено %: N 17,43. $C_{13}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,72.

В перегонной колбе осталось 0,55 г полимерного вещества.

Окисление диметил(2,3-диметилбензил)амина проводилось по прописи [5]. Из 4,2 г амина получено 2,2 г кристаллов, которые после перекристаллизации из водноспиртового раствора (1:1) плавятся при 142—143°, что соответствует т. пл. 2,3-диметилбензойной кислоты [7].

Расщепление хлористого диэтилкротил(пентен-4-ин-2-ил)аммония (IIг). Из 38,7 г (0,17 моля) соли получено 0,1284 моля (75,5%) амина, содержащего 0,0272 моля (16%) диэтиламина и 11,5 г (35%) диэтил(2,3-диметилбензил)амина с т. кип. 108—110° при 12,5 мм; d_4^{20} 0,8951, n_D^{20} 1,5090. M_{R_D} 63,05. Найдено %: N 7,70. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,33.

ИК-спектр свидетельствует о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в положениях 1,2,3 (757, 781, 1586, 3022, 3065 cm^{-1}), т. пл. пикрата 133—134°. Найдено %: С 54,30; Н 5,94; N 12,93. $C_{16}H_{24}N_4O_7$. Вычислено %: С 54,28; Н 5,71; N 13,33.

В перегонной колбе осталось 8,7 г (21%) смолы. Найдено %: С 79,77; Н 9,89; N 5,82. Из реакционной колбы выделено 5 г (12%) смолы. Найдено %: С 60,39; Н 10,74; N 5,70.

Из нейтральных продуктов выделено 1,1 г (5%) альдегида с т. кип. 40—41° при 15 мм; d_4^{20} 0,9648; n_D^{20} 1,4919, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110°; найдено %: N 17,79. $C_{13}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: N

17,72. Из реакционной смеси получено 2,7 г (5%) динитрофенилгидразона этого же альдегида.

Окисление диэтил(2,3-диметилбензил)аминa. Из 2,85 г амина окислением перманганатом калия [5] получено 0,7 г кристаллов, которые после перекристаллизации из гептана плавятся при 138—140° и не дают депрессии т. пл. в смеси с 2,3-диметилбензойной кислотой, полученной окислением диметил-(2,3-диметилбензил)аминa в предыдущем опыте.

Расщепление диметилаллил(4-метилпентен-4-ин-2-ил)аммония (IIд). Из 60 г (0,25 моля) соли получено 0,2297 моля (92%) амина, содержащего 0,0225 моля (9%) диметиламина и 29,9 г (73%) амина с т. кип. 75—76° при 6 мм, d_4^{20} 0,8930; n_D^{20} 1,5055. Найдено %: С 80,77; Н 10,70; N 8,72. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

ИК-спектр свидетельствует о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в 1,2,4 положениях (803, 838, 1492, 1501, 1618, 3022 cm^{-1}). Т. пл. пикрата 89—90°.

По данным газожидкостной хроматографии, амин состоит из двух изомеров, соответственно 89% и 11%. Газожидкостная хроматография осуществлена на приборе [8]. Колонка (200 × 0,4 cm^3) заполнена 4% п. э. г. на рисорбе. Скорость газоносителя (азота) 60 мл/мин, $t = 105^\circ$.

Из реакционной смеси выделено также 2,2 г смолы. Найдено %: N 8,81; 9,09. Из нейтральных продуктов выделено 0,15 г (0,5%) альдегида, состава $C_9H_{12}O$ с т. кип. 127—128° при 25 мм, n_D^{20} 1,5353. Найдено %: С 78,97; N 9,08. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,80. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 179—180°. Найдено %: N 17,80, 17,63. $C_{13}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,72.

Из перегонной колбы выделено 2,3 г смолы. Найдено %: С 84,73; Н 11,48.

Окисление амина состава $C_{11}H_{17}N$, полученного при воднощелочном расщеплении соли (IIд). Окисление проводилось по прописи [5]. Из 4,8 г амина получено 2 г кристаллического вещества, которое после перекристаллизации из водноспиртового раствора (1 : 1) плавится при 117—121°. Найдено %: С 72,03; Н 7,04. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 6,66. Кислота с т. пл. 117—121° была прокипячена с водой. Основная ее часть, нерастворившаяся в воде, после отделения и сушки имеет т. пл. 130—131°. Согласно литературным данным т. пл. 2,4-диметилбензойной кислоты 132° [9]. Из маточного раствора выделено также незначительное количество кислоты с т. пл. 95—105°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLIX. ԴԻԵՏԱՅԻՆ սինթեզի տիպի Եներմոլեկուլային ռեակցիա
ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման ժամանակ

Ս. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թառնազյան և Գ. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ու մ

1,5-Երկ-(եռակկիլամոնիում)-պենտին-2-ի (I) ջրահիմնային ճեղքումը կատարվում է աստիճանաբար, միջանկյալ պենտին-4-ին-2-ի խումբ պարունակող մոնոամոնիումային աղերի (II) առաջացմամբ [1]:

Ցույց է տրված նաև, որ 1-դիամինաէթիլ-5-դիմեթիլամինադիբրոմալիլ-լատի ճեղքման երկրորդ փուլում հիմնականում ստացվում է $C_{12}H_{19}N$ բաղադրությամբ երրորդային ամին: Հետազայում պարզվել է [3], որ վերջինս դիմեթիլ-(3-մեթիլբենզիլ)ամին է, և առաջարկվել է նրա առաջացման ռեակցիայի քիմիզմը:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է այս ռեակցիայի ուսումնասիրությանը՝ II (a—d) աղերի օրինակի վրա: Ուսումնասիրված բոլոր դեպքերում էլ տեղի ունի վերոհիշյալ ռեակցիան, որը հանգեցնում է օդակում տեղակայված N,N-դիալկիլբենզիլամինների առաջացման:

Այս բոլորը մեզ հնարավորություն տվեց անելու հետևյալ եզրակացությունը, չորրորդային ամոնիումային աղերը, որոնք բացի պենտին-4-ին-2-ի խմբից միաժամանակ պարունակում են նաև ազոտի նկատմամբ β-դիրքում չտեղակայված ալիլային տիպի խմբեր, ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս, մտնում են դիենային սինթեզի տիպի ներմոլեկուլային ռեակցիայի մեջ, որը բերում է դիալկիլհիդրոդոնիդոլիսիումային կոմպլեքսի առաջացման: Վերջինս-β-պոկման կամ մասամբ 1,8-պոկման ռեակցիայի հետևանքով վերածվում է օդակում տեղակայված N,N-դիալկիլբենզիլամինների:

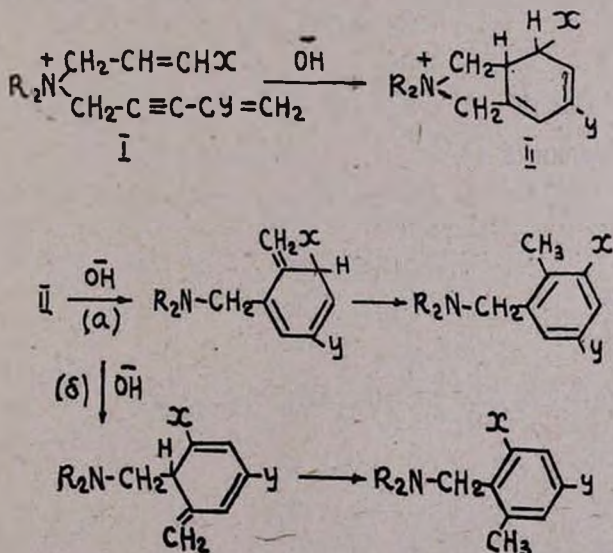
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 252 (1965).
2. А. Т. Бабаян, М. Н. Инджикян, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
3. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, ДАН АрмССР, 12, 23 (1966).
4. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, ЖОХ, 9, 685 (1966).
5. S. M. Kantor, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4128 (1951).
6. Дж. В. Григорян, Н. С. Арутюнян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, ЖОХ (в печати).
7. Справочник химика, II т., стр. 594. Изд. «Химия», Москва, 1964 г.
8. С. А. Мелконян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 19, 31 (1966).
9. Справочник химика, II т., стр. 744, Изд. «Химия», Москва, 1964 г.

А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян и Г. Т. Бабаян

Установлен новый путь образования аммоний-иона.

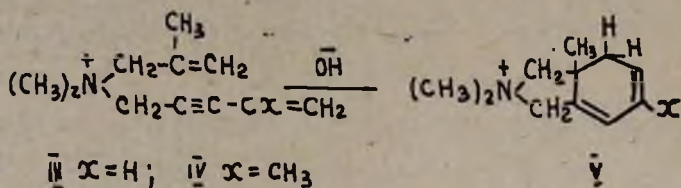
В предыдущем сообщении [1] показано, что четвертичные аммониевые соли общей формулы I под действием водной щелочи превращаются в N,N-диалкилбензиламины с заместителями в ядре. Согласно предложенной схеме, расщеплению аммониевого комплекса предшествует внутримолекулярная реакция типа диенового синтеза, приводящая к промежуточному образованию N,N-диалкилдигидроизоиндолинииевого комплекса II.



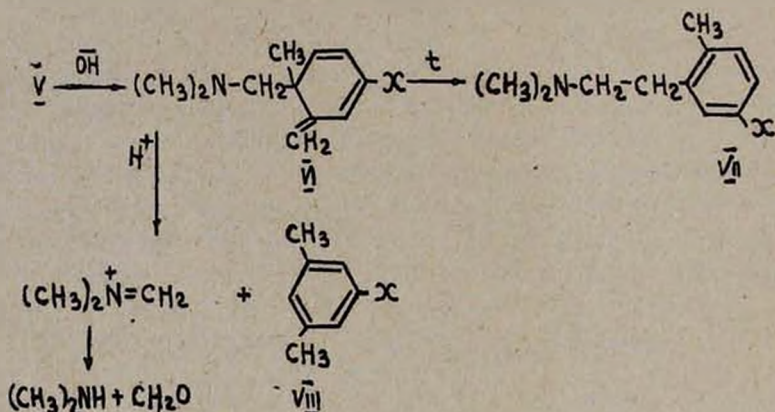
Расщепление последнего может протекать по (а) — β -отщепление или по (б) — 1,6-отщепление:

Было установлено, что основным направлением является β -отщепление.

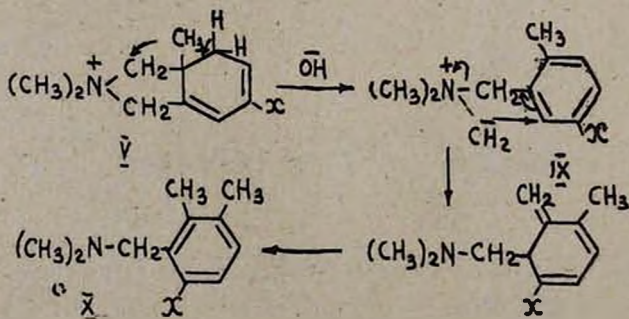
Настоящее сообщение посвящено солям III и IV, строение которых исключает возможность β -отщепления промежуточного комплекса V.



Имеется лишь возможность 1,6-отщепления, в результате которого образуется амин VI. В соответствии с литературными данными [2] относительно сходно построенных аминов, неспособных к ароматизации через прототропию, соединение VI под действием нагревания должно изомеризоваться в VII, а под действием соляной кислоты отщепить диметилметилениммониевый ион с образованием VIII.



Однако, электронный перенос может протекать и в обратном 1,6-отщеплении направлении, приводя к непосредственной ароматизации циклогексadiensильного кольца, с образованием ильда IX. Последний далее, в результате перегруппировки Соммле, может образовывать амин X.



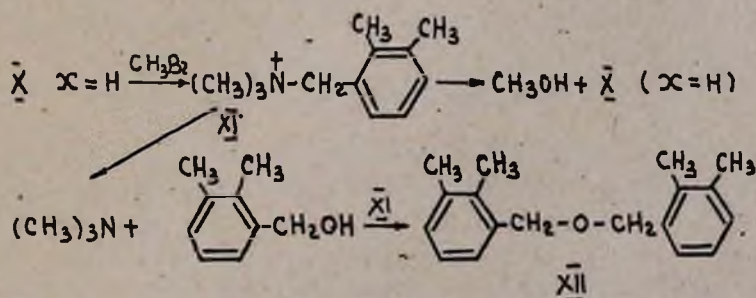
Результаты реакций солей III и IV с водной щелочью показали, что в действительности имеют место все описываемые в вышеприведенных схемах превращения. Так, из солянокислого раствора продуктов расщепления соли III выделены диметиламин (38%), формальдегид (36%), *o*-ксилол (42%), смесь двух высококипящих изомерных аминов состава $C_{11}H_{17}N$ (48%). Первые три продукта соответствуют расщеплению VI ($X=H$) в кислой среде. Их генетическая связь подтверждается и близостью выходов.

Согласно хроматографическому анализу, соотношение высококипящих аминов в смеси равно 1:7. Пикрат выпадает в виде чешуйчатых (основное количество) и игольчатых кристаллов, которые механическим путем можно отделить друг от друга. Чешуйчатые плавятся при 122° и не дают депрессии, т. пл. в смеси с пикратом диметил-(2,3-диметилбензил)амин (X, X=H). Игольчатые кристаллы плавятся при 140—141°.

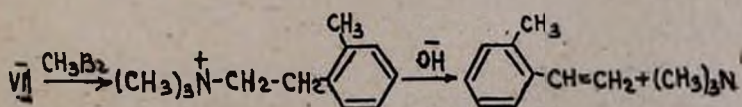
Часть аминов была подвергнута хроматографическому разделению. Основной фракцией оказался амин X, $X=N$ с т. пл. пикрата 122° . По данным ИКС, второй амин содержит ароматическое кольцо с заместителями в положении 1,2. Йодметилат этого амина плавится при 245° , что близко к т. пл. (250°) йодметилата амина VII, $X=N$ [3].

Остальная часть аминов $C_{11}H_{17}N$ была переведена в бромметилаты и подвергнута воднощелочному расщеплению. Получены три-метиламин, *о*-метилстирол, диметил-(2,3-диметилбензил)-амин (X , $X=H$) и вещество состава, близкого к $C_{16}H_{22}O$ (XII); ИКС свидетельствует о наличии ароматического кольца и простой $C-O-C$ эфирной связи.

Последние два соединения являются продуктами нуклеофильного замещения триметил(2,3-диметилбензил)аммония (XI) по схеме:



Образование *o*-метилстирола говорит в пользу строения VII X=N для второго амина, состава $C_{11}H_{17}N$.



Полученные результаты показывают, что промежуточный комплекс V, $X=H$ подвергается как 1,6-отщеплению, так и образованию илида IX почти в равной мере.

Качественно аналогичная картина получается и в случае соли IV: диметиламин (23%), формальдегид (19%), 1,2,4-триметилбензол (22%), высококипящие изомерные третичные амины состава $C_{12}H_{19}N$ (70%). Соотношение количеств аминов VII и X ($X=CH_3$) в смеси равно 1:9.

ИК-спектры аминов $C_{12}H_{19}N$ свидетельствуют о наличии ароматических колец с заместителями в 1,2,3- и 1,2,3,4-положениях. В результате воднощелочного расщепления бромметилатов аминов $C_{12}H_{19}N$ получены: триметиламин, диметил(2,3,6-триметилбензил)амин (X, $X=CH_3$), 2,5-диметилстирол, а также соединение, по данным ИК-спектра содержащее ароматическое кольцо и простую $C-O-C$ -эфирную связь.

Таким образом, в случае соли IV продукта 1,6-отщепления комплекса V $X=CH_3$ получено около 30%, а продукта реакции илидообразования — в два раза больше — 60—62%.

Таким образом, можно считать установленным, что и в случае четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с пентен-4-ин-2-ильной группой аллильного типа группу, имеющую заместитель в β -положении к азоту (в данном случае металлильную), под действием водной щелочи опять-таки первоначально имеет место внутримолекулярная реакция типа диенового синтеза. Однако в этом случае промежуточно образовавшийся аммониевый комплекс, будучи не способен к β -отщеплению, подвергается превращениям лишь за счет протонизации водородного атома метиленовой группы циклогексадиенового кольца. Далее, в зависимости от направления электронного переноса, имеет место или 1,6-отщепление, или образование илида, который далее подвергается перегруппировке Соммле.

Экспериментальная часть

Описание реакции расщепления солей см. [1].

Расщепление диметилметаллил(пентен-4-ин-2-ил)-аммония (III). Из 56 г (0,28 моля) соли III получено 0,241 моля (86%) аминов. Из первых порций воды, отогнавшейся от солянокислого раствора продуктов реакции, высажен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 164—165°, не дающий депрессии т. пл. в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном муравьиного альдегида. Найдено %: C 39,85, 39,75; H 2,61, 2,60; N 26,67, 26,90. $C_7H_6N_4O_4$. Вычислено %: C 40,00; H 2,86; N 26,67. Количественным осаждением найдено 0,105 моля (36%) муравьиного альдегида.

Из эфирного экстракта нейтральных продуктов получено 12,4 г (42%) о-ксилола с т. кип. 138—140°/680 мм, т. пл. 23—24°, n_D^{20} 1,5048;

d_4^{20} 0,8785, [4]. Найдено %: С 90,49; Н 9,29. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,44; ИК-спектр соответствует *о*-ксилолу (736, 750, 1497, 1617, 3111 cm^{-1}).

Подщелочением солянокислого раствора и экстрагированием выделены амины. Эфир отогнан; в нем 0,1066 моля (38%) диметиламина с т. пл. пикрата 154–155°, не дает депрессии т. пл. в смеси с известным образцом. Остаток 24,6 г, перегнан. Получено 22 г 0,135 моля (48%) амина с т. кип. 69–70°/4 мм. По данным хроматографии имеется смесь двух аминов.

ИК-спектр подтверждает наличие двух компонентов с ароматическим кольцом с заместителями в 1,2- и 1,2,3-положениях (750, 788, 1572, 1790, 1840, 1870, 1900 cm^{-1}). Найдено %: С 79,67; Н 10,65; N 8,75. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, выпадает в виде чешуйчатых (основное количество) и игольчатых кристаллов; т. пл. чешуйчатых 121–122°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом диметил(2,3-диметилбензил)аминa [5]. Игольчатые плавятся при 140–141°. Часть смеси изомерных аминов подвергнута хроматографическому разделению на стеклянной пластинке. Абсорбент Al_2O_3 , растворитель бензол-эфир (5:1).

Из 2 г исходной смеси получен 1 г диметил-(2,3-диметилбензил)аминa с т. кип. 63–64°/3 мм; n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 0,9073; $R_f = 0,6818$; т. пл. пикрата 122°, не дает депрессии т. пл. с известным образцом [5]. Найдено %: С 51,93; Н 5,18; N 14,23. $C_{17}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: С 52,04; Н 5,10; N 14,28. Второй фракции получено 0,14 г; n_D^{20} 1,5039; d_4^{20} 0,90773; $R_f = 0,5812$; ИК-спектр свидетельствует о наличии 1,2-замещенного ароматического кольца (743, 761, 1484, 1613, 3013, 3058 cm^{-1}). Пикрат, перекристаллизованный из спирта, иглы с т. пл. 140–141°. Найдено %: С 51,96; Н 5,16; N 14,24. $C_{17}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: С 52,04; Н 5,10; N 14,28. Иодметилат плавится при 245°; по литературным данным [3] т. пл. йодистого триметил- β -(2-метилфенил)этиламмония 250°. В средней фракции получено 0,5 г исходной смеси.

Расщепление бромметилатов аминов $C_{11}H_{17}N$. 20,05 г (0,08 моля) смеси бромметилатов и 0,16 моля 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалось в течение 3 часов на масляной бане. В отогнанном эфире 0,0387 моля (48%) амина, пикрат плавится при 213° и не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом триметиламина. Остаток 5 г, перегнан. Получено 4,5 г (0,276 моля, 35%) амина с т. кип. 74–76°/6 мм; т. пл. пикрата 124–125°; не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом диметил(2,3-диметилбензил)аминa [5].

Из нейтральных продуктов выделено 1,8 г (0,0153 моля, 19%) *о*-метилстирола с т. кип. 50°/8 мм; n_D^{20} 1,5438; d_4^{20} 0,9025. Найдено %: С 91,09; Н 8,55. C_8H_{10} . Вычислено %: С 91,54; Н 8,47. ИК-спектр свидетельствует о наличии 1,2-замещенного бензольного кольца и Армянский химический журнал, XIX, 9–4

сопряженной винильной группы (726, 767, 905, 986, 1483, 1568, 1605, 1633, 3022, 3069, 3095 см^{-1}) [6]. В перегонной колбе нейтральный остаток 1,2 г, который очищен растворением в спирте и осаждением петролевым эфиром. Найдено %: С 80,90, 80,64; Н 9,00, 8,53. ИК-спектр свидетельствует о наличии С—О—С простой эфирной связи и 1,2,3-замещенного бензольного кольца; отсутствуют частоты, характерные для полистирольного типа соединений (764, 778, 1013, 1050, 1072, 1587 см^{-1}).

Расщепление диметилметаллил(4-метилпентен-4-ин-2-ил)аммония (IV). Из 32 г (0,15 моля) получены 0,029 моля (19%) формальдегида, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 164—165°, 3,9 г 0,0325 моля (22%) 1,2,4-триметилбензола с т. кип. 50°/9 мм; n_D^{20} 1,5067; d_4^{20} 0,8742, Темп. затвердевания — 43—42,5° [7]. Найдено %: С 90,15; Н 10,05, C_9H_{12} . Вычислено %: С 90,00, Н 10,00. ИК-спектр свидетельствует о наличии 1,2,4-замещенного бензольного кольца (1740, 1810, 1870 см^{-1}).

В качестве аминных продуктов получены: 0,0342 моля (23%) диметиламина с т. пл. пикрата 154—155°; не дает депрессии т. пл. в смеси с известным образцом, 19 г (0,1085 моля) (70%) фракции 84—85°/3,5 мм. Найдено %: С 81,04; Н 11,01; N 7,42. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}$. Вычислено %: С 81,36; Н 10,73, N 7,91. По данным хроматографии состоит из смеси двух аминов (9:1). ИК-спектр свидетельствует о наличии 1,2,3- и 1,2,3,4-замещенных ароматических колец (810, 890, 1580, 1617, 1750, 1825, 1870, 3050, 3090 см^{-1}).

Расщепление бромметилатов аминов $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$. Из 18,9 г (0,07 моля) смеси бромметилатов получено 0,033 моля (47%) триметиламина с т. пл. пикрата 213°, 5,5 г (0,0311 моля, 44,5%) диметил-(2,3,6-триметилбензил)амин с т. кип. 100—102°/8 мм; n_D^{20} 1,5132; d_4^{20} 0,9172; M —176. Найдено %: N 7,84, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено %: N 7,91. M 177. Согласно ИК-спектру, амин содержит 1,2,3,4-замещенное ароматическое кольцо (810, 1570, 1615, 1675 см^{-1}); т. пл. пикрата 170°. Найдено %: С 53,45; Н 5,23; N 14,21. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$. Вычислено %: С 53,20; Н 5,42; N 13,79.

Из нейтральных продуктов выделено 2,05 г (0,0155 моля, 10,3%) 2,5-диметилстирола [8] с т. кип. 68°/10 мм; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 0,90354. Найдено %: С 90,85; Н 8,92. C_9H_{12} . Вычислено %: С 90,91; Н 9,09. ИК-спектр свидетельствует о наличии 1,2,4-замещенного бензольного кольца и сопряженной с ним винильной группы (820, 887, 920, 1490, 1570, 1610, 1628, 1755, 1822, 1885, 3085 см^{-1}). Получено также 0,5 г фракции 100—150°/11 мм, частично закристаллизовавшейся. Найдено %: С 81,25; 81,53; Н 9,38, 9,42. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 80,00, Н 9,33. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено %: С 85,11; Н 9,22, смесь спирта и эфира. ИК-спектр свидетельствует о наличии ароматического кольца с заместителями в 1,2,3,4-положениях, простой —С—О—С— эфирной связи, а также группы ОН (810, 1015, 1050, 1080, 1580, 1620, 3430 см^{-1}). Остаток в перегнанной колбе 2,4 г кристаллического вещества; после

очистки растворением в бензоле и осаждением петролевым эфиром найдено %: С 81,15, 80,95; Н 9,17, 8,85. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00, Н 9,33. Из реакционной колбы выделено также 2 г вещества в виде белого порошка. Найдено %: С 84,07, 84,90; Н 8,84, 8,70. $C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: С 85,11; Н 9,22. ИК-спектр свидетельствует о наличии ароматического кольца замещенного в 1,2,3,4-положениях, а также простой эфирной $C-O-C$ связи (810, 1015, 1080, 1270, 1580, 1620 cm^{-1}).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Լ. ԱՄՈՆԻԱԼ-ԻԼԻԴԻ գոյացում ածխածին—ածխածին կապի խզմամբ

Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թախմազյան և Գ. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ I ընդհանուր կառուցվածքով աղերը ջրային հիմքի ազդեցությամբ վերածվում են օդակուժ տեղակալված N,N-դիալկիլբենզիլ-ամինների: Վերջինի գոյացման համար առաջարկվել է մի սխեմա, որն ընդգրկում է դիենային սինթեզի տիպի ներմոլեկուլային ռեակցիա և ստացված միացության հետագա արոմատացում, հիմնային ճեղքման պայմաններում [1]:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է III և IV աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայի ուսումնասիրմանը. այս դեպքում բացառված է միջանկյալ V կոմպլեքսի β -պոկման ռեակցիայի հնարավորությունը և հնարավոր է 1,6-պոկման ռեակցիան, որը կհանգեցնի ամինի ստացման:

Ստացված արդյունքները հնարավորություն տվեցին եզրակացնելու, որ չորրորդային ամոնիումային ալին աղերը, որոնք, բացի պենտեն-4-ին-2-իլ խմբից, միաժամանակ պարունակում են նաև ազոտի նկատմամբ β -դիրքում տեղակալված ալիլ խումբ, ջրային հիմքի ազդեցությամբ ենթարկվում են ներմոլեկուլային դիենային սինթեզի տիպի ռեակցիայի: Ստացված միջանկյալ ամոնիումային կոմպլեքսը ցիկլոհեքսադիենային օդակի մեթիլենային խմբի ջրածինների հաշվին ենթարկվում է կամ 1,6-պոկման, կամ ածխածին—ածխածին կապի խզմամբ վերածվում է իլիդի: Վերջինս ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում է Սոմլեի վերախմբավորման և ստացվում են օդակուժ տեղակալված N,N-դիալկիլ-բենզիլ-ամիններ:

Հայտնաբերված է ամոնիում-իլիդների ստացման նոր ուղի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 678 (1966).
2. S. W. Kantor, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 79, 5520 (1957).
3. H. Emde, Lieb. Ann., 391, 88 (1912).
4. Справочник химика II том. изд. „Химия“, 1964 г., стр. 744.
5. S. W. Kantor, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951).
6. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических соединений, АН СССР, Москва, 1960, стр. 33.
7. Справочник химика, II том. Изд. „Химия“ 1964 г., стр. 926.
8. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических соединений, АН СССР, Москва. 1960, стр. 148.

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

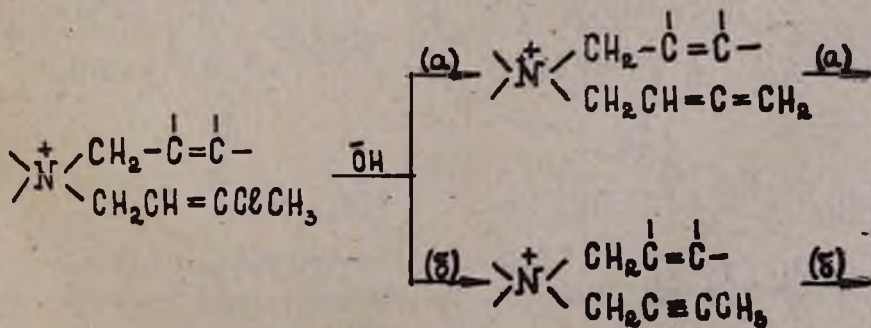
II. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих α -замещенную аллильную группу наряду с бутин-2-ильной или 3-хлорбутен-2-ильной

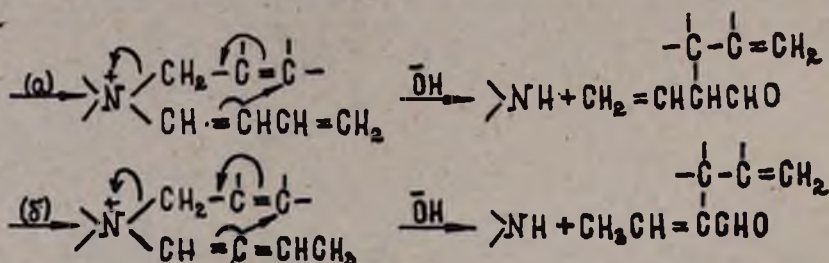
М. Г. Инджикян, Г. Т. Мартиросян, Р. А. Айвазова,
 Р. А. Хачатрян и А. Т. Бабаян

На основании изучения воднощелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного типа группой бутин-2-ильную или 3-хлорбутен-2-ильную группы установлено, что введение алкильного заместителя в α -положение аллильной группы в сильной степени способствует протеканию реакции перегруппировки-расщепления. Высказано предположение о том, что расщеплению солей с бутин-2-ильной группой предшествует ее изомеризация в 1,2-бутадиенильную.

Ранее нами было показано, что диэтиламмониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа бутин-2-ильную группу, расщепляются под действием водной щелочи с образованием наряду с основными продуктами реакции — третичным амином и винилацетиленом — небольших количеств ($\sim 5\%$) продуктов реакции перегруппировки-расщепления, получающихся за счет изомеризации бутин-2-ильной группы в 1,2-бутадиенильную [1].

Сходные по строению аммониевые соли с 3-хлорбутен-2-ильной группой взамен бутин-2-ильной в аналогичных условиях образуют два изомерных альдегида, один из которых получается за счет промежуточного образования соли с 1,2-бутадиенильной группой, второй — за счет промежуточного образования соли с 1,3-бутадиенильной группой [1]. Суммарный выход изомерных альдегидов не превышает 20% ,





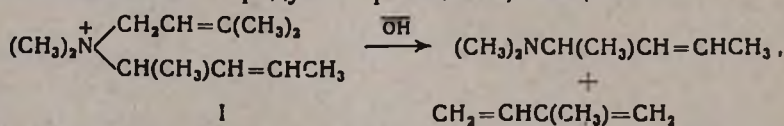
Следует отметить, что при переходе от диэтиламмониевых солей к их диметильным аналогам выход карбонильных соединений становится ничтожно малым [1].

Настоящая работа посвящена изучению влияния α -алкильного заместителя, находящегося в группе аллильного типа, на ход взаимодействия с водной щелочью четвертичных аммониевых солей с бутин-2-ильной или 3-хлорбутен-2-ильной группой.

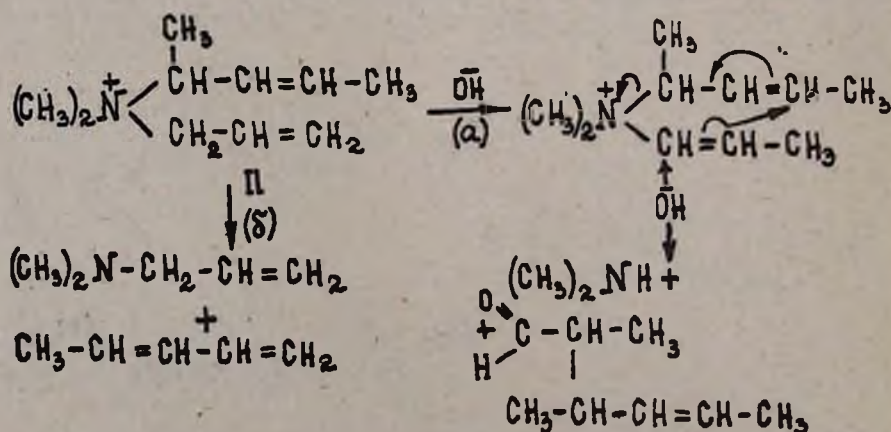
В качестве α -замещенной аллильной группы была использована α -метилкротильная.

Прежде чем приступить к выяснению влияния α -метильного заместителя на ход реакции щелочного расщепления упомянутых четвертичных аммониевых солей, необходимо было удостовериться в том, что сама α -метилкротильная группа, аналогично другим группам аллильного типа, содержащим α -алкильный заместитель, с одной стороны не подвергается прототропной изомеризации в α -алкенильную, а с другой — может служить в качестве мигрирующей группы в реакции перегруппировки-расщепления. С этой целью было исследовано щелочное расщепление солей I и II.

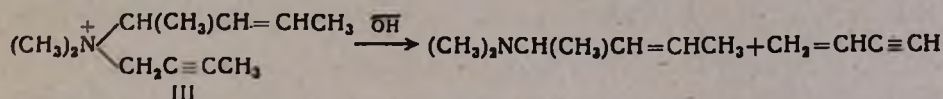
Как и следовало ожидать, расщепление соли I привело к образованию исключительно продуктов реакции 1,4-отщепления:



расщепление же соли II — к одновременному образованию продуктов реакций перегруппировки-расщепления (а) и 1,4-отщепления (б).



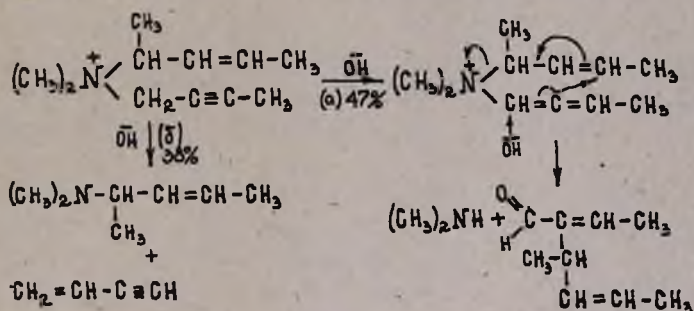
На основании изложенных выше данных по расщеплению диметиламмониевых солей с бутин-2-ильной группой, при взаимодействии соли III с водной щелочью следовало ожидать протекания реакции расщепления по схеме:



наряду с образованием незначительных количеств продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

Результаты оказались неожиданными.

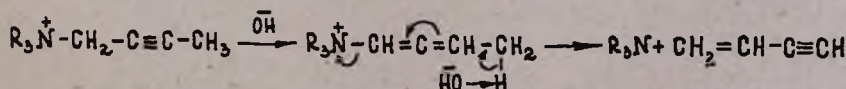
Расщепление соли III привело к образованию 47% продуктов реакции перегруппировки-расщепления (направление а) и лишь 38% продуктов реакции расщепления (направление б).



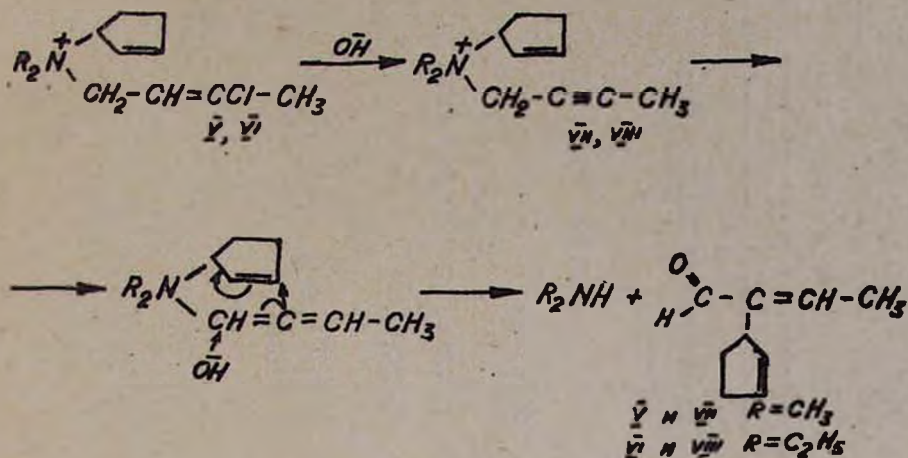
Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе реакции имело место образование по крайней мере 47% соли с α-алленовой группировкой.

Сравнение результатов расщепления соли III с результатами расщепления аналогично построенных солей без α-алкильного заместителя в аллильной группе [1] явно указывает на то, что ход взаимодействия с водной щелочью в сильной степени зависит от строения аллильной группы.

Данные по расщеплению соли III наводят на мысль о том, что щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей с бутин-2-ильной группой предшествует промежуточное образование α-алленовой группировки. С этой точки зрения образование винилацетилена при щелочном расщеплении названных четвертичных аммониевых солей происходит не в результате непосредственного 1,4-отщепления, как это предполагалось ранее [2], а по следующей схеме:



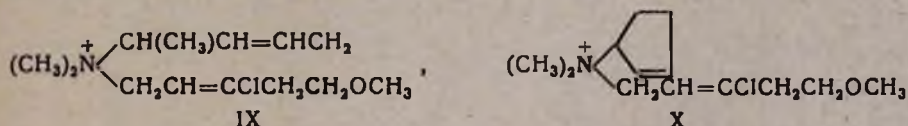
С этой же точки зрения резкое различие выходов продуктов реакции перегруппировки-расщепления различно построенных солей с бутин-



В полученных данных удивительным является тот факт, что переход от диметиламмониевых солей V и VII к их диэтильным аналогам VI и VIII не отражается заметным образом на выходах продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

Результаты щелочного расщепления солей I—VIII приведены в таблице 1.

Высокие выходы диметиламина, свидетельствующие о значительной доле реакции перегруппировки-расщепления, были получены нами при щелочном расщеплении солей IX и X, содержащих δ -замещенную 3-хлорбутен-2-ильную группу:



Однако, образовавшийся при этом альдегид нам не удалось выделить из-за его осмоления в условиях реакции. Одновременно имело место образование продуктов дегидрохлорования-расщепления замещенной 3-хлорбутен-2-ильной группы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что расщепление солей IX и X также протекает в значительной степени через промежуточное образование солей с α -алленовой группировкой.

Экспериментальная часть

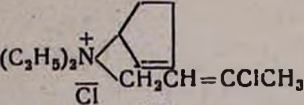
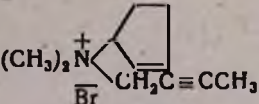
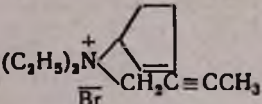
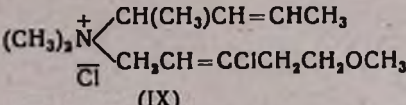
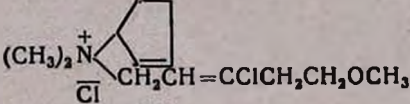
Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимольных количеств соответствующих третичных аминов и галогенидов аллильного типа в растворе ацетонитрила (30 мл ацетонитрила на 0,1 моля компонентов). О конце реакции судили по данным титрования амина. Выходы солей почти количественные. Данные элементарного анализа приведены в таблице 1. Там же справа снизу указан тот радикал, который прибавлялся в виде галогенида.

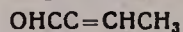
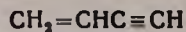
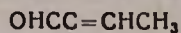
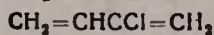
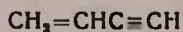
Таблица 1

Результаты расщепления четвертичных аммониевых солей

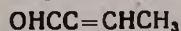
Исходные соли	% нонного галоида в соли (% N)		Продукты реакции, выход в %			
	найдено	вычислено	безазотистые		азотистые	
1	2	3	4		5	
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (I)	16,49	16,32	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	80	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$	91
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (II)	(6,93)	(7,38)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ $\text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$	— 50	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	50 45
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (III)	18,00	17,61	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ $\text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ CHCH_3	— 48	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	38 47
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (IV)	14,66	14,91	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ $\text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ CHCH_3	— — 58	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	31 52
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (V)	15,13	15,04	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ $\text{OHCC}=\text{CHCH}_3$ 	— — 33	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{Cyclopentadiene}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	50 44

смола

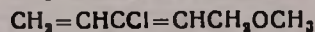
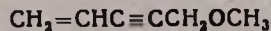
1	2	3
 (VI)	13,22	13,44
 (VII)	32,34	32,74
 (VIII)	(5,13)	(5,14)
 (IX)	12,29	12,58
 (X)	(5,20)	(5,01)



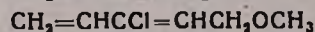
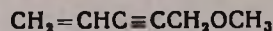
смола



смола

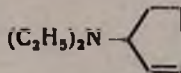


смола

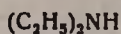


смола

35

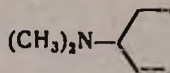


55

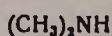


40

12

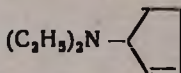


41

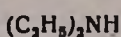


47

40

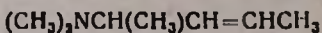


31



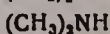
50

28



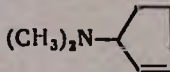
43

11



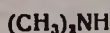
46

21



70

45



18

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь четвертичной аммониевой соли с двойным (в случае солей, не содержащих хлора в радикале) или тройным (в случае солей, содержащих хлор) молярным количеством 25% водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Расщепление проводилось в основном при 95—110°. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой последнего извлекались неаминные продукты реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. В случае соли I сначала отделялся верхний слой отгона для выделения изопрена, затем проводилась обычная обработка. Во всех опытах, кроме соли II, количество диметиламина определялось титрованием отогнанного эфира. В случае соли II для отделения от диметилаллиламина, диметиламин переводился в диметил-β-цианэтиламин трехдневным стоянием эфирного экстракта смеси аминов с двойным молярным количеством акрилонитрила.

Все полученные амины идентифицировались совпадением их констант с литературными данными и отсутствием депрессии температуры плавления твердых производных.

Физико-химические константы полученных новых альдегидов: 2,3-диметилгексен-4-аля (А) (из соли II), 2-этилиден-3-метилгексен-4-аля (Б) (из солей III и IV) и 2-циклопентен-2-илбутен-2-аля (В) (из солей V и VIII) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Описываемые впервые альдегиды

Альдегиды	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	С		Н		Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
$\text{ОНССН}(\text{CH}_3)\text{СН}(\text{CH}_3)\text{СН}=\text{СНСН}_3$ (А)	65—67 (35)	0,8321	1,4369	75,98	76,19	11,17	11,11	110°
$\text{ОНСССН}(\text{CH}_3)\text{СН}=\text{СНСН}_3$ $\parallel$ СНСН_3 (Б)	82 (13)	0,8976	1,4750	78,20	78,26	10,40	10,14	130°
$\text{ОНСС}=\text{СНСН}_3$  (В)	100—103 (35)	0,9872	1,5050	79,50	79,41	9,19	8,82	165°

Индивидуальность альдегидов установлена на основании данных тонкослойной хроматографии, а строение их подтверждено данными ИК-спектров. В спектре А обнаружены частоты, характерные для карбонильной группы и Н в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ (поглощение в областях 1721 и 2704 см^{-1}), в спектре Б — частота, характерная для двойной связи, сопряженной с карбонильной группой и Н в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ (поглощение в областях 1642, 1698 и 2700 см^{-1}) и в спектре В — частоты, характерные для двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, Н в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ и цикlopентенового кольца (поглощение в областях 1639, 1672, 2701 и 3040 см^{-1}).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Լ.Լ. Բուտին-2-ի կամ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբերի հետ մեկտեղ α -առնակաված ալիլային խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային հեղուկում

Մ. Հ. Իսկրյան, Գ. Թ. Մաթեոսյան, Ռ. Հ. Մկրտչյան,
Ռ. Հ. Խաչատրյան և Ս. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով մեր հետազոտությունները միաժամանակ ալիլային տիպի և բուտին-2-ի կամ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման բնագավառում, ներկա հոդվածում ցույց ենք տվել, որ ալիլ խմբի մոտքը ալիլային տիպի խմբի α -դիրքը նպաստում է ալդ աղերի վերախմբավորման-ճեղքմանը, դրանով իսկ խոչընդոտելով 1,4 պոկումը:

Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Ստացված արդյունքները հիմք են տալիս ենթադրելու, որ բուտին-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքմանը նախորդում է վերահիշյալ խմբի իզոմերացումը 1,2-բուտադիենային խմբի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 560 (1965).
2. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2455 (1955).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Л. Х. Гамбуриян, ЖОРХ (в печати).

Химия винилацетилена

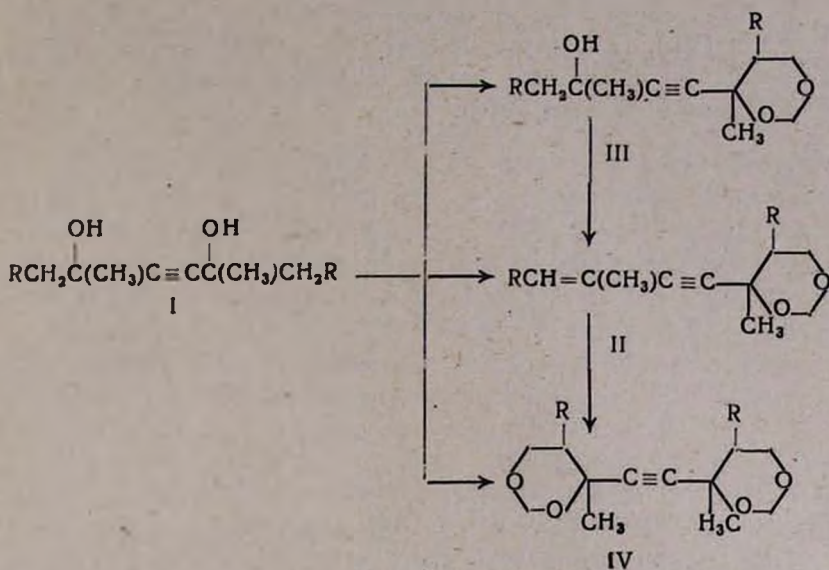
LXI. Взаимодействие параформальдегида с третичными ацетиленовыми гликолями в присутствии серной кислоты

С. А. Вартанян, С. К. Пиренян и Р. В. Токмаджян

Показано, что третичные ацетиленовые гликоли вступают в реакцию конденсации с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 6 часов, с образованием *м*-диоксановых соединений. При более длительном опыте основными продуктами реакции являются бис-*м*-диоксаны. Рассмотрен химизм образования этих соединений.

В предыдущих работах нашей лаборатории было показано, что винилацетиленовые спирты [1], ацетиленовые [2] и диацетиленовые [3] гликоли легко подвергаются дегидратации в присутствии разных катионитов в Н-форме с образованием соответствующих диеновых углеводородов. Было показано также, что винилацетиленовые карбинолы вступают в реакцию конденсации с 40%-ным формалином или сухим параформальдегидом в присутствии катионитов в Н-форме при 70—80°. При этом, с хорошими выходами получены *м*-диоксановые соединения винилацетиленового ряда [4].

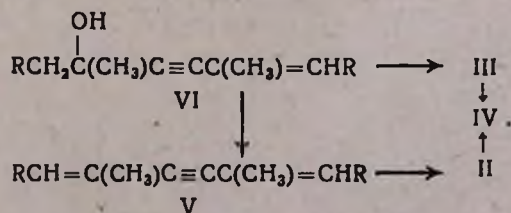
В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении взаимодействия параформальдегида с третичными ацетиленовыми гликолями в присутствии серной кислоты. Показано, что при проведении этой реакции в присутствии катионитов выход ожидаемых продуктов очень мал. Однако реакция протекает хорошо в растворе серной кислоты. 2,5-Диметилгексин-3-диол-2,5 и 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6 вступают в реакцию конденсации с формальдегидом в растворе 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 5—6 часов. В случае гликоля (I, R=H) основным продуктом реакции является *м*-диоксан (III), а *м*-диоксаны (II) и (IV) образуются с небольшим выходом.



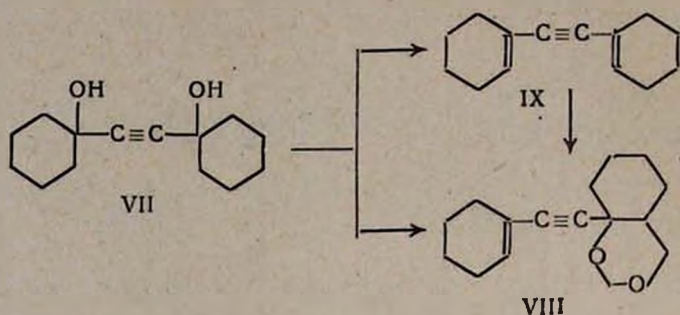
При проведении реакции в течение 12 часов в продуктах реакции увеличивается выход *м*-диоксанов (III) и (IV), а продукт (II) не образуется.

Конденсация формальдегида с *м*-диоксаном (III) в условиях эксперимента приводит к получению *м*-диоксанов (II) и (IV). В случае гликоля (I, R=CH₃), наряду с основными продуктами реакции (II, III, IV, R=CH₃), образуются также в небольшом количестве диенин (V, R=CH₃) и винилацетиленовый спирт (VI, R=CH₃). При проведении реакции в течение 12 часов в продуктах реакции увеличивается выход *м*-диоксанов (II) и (IV), а продукт (III) не образуется.

Отдельным экспериментом показано, что при конденсации формальдегида в вышеописанных условиях с продуктами (II, R=CH₃, H), (III, R=H, CH₃), диенинами (V, R=H, CH₃) (при большей продолжительности опыта) и со спиртами (VI, R=H, CH₃) в основном получают ацетиленовые бис-*м*-диоксаны (IV, R=H, CH₃). Однако в случае спирта (VI, R=CH₃), наряду с продуктами (III, R=CH₃) и (IV, R=CH₃), в небольшом количестве образуется также диенин (V, R=CH₃). Последний, в свою очередь, в условиях эксперимента вступает в реакцию с формальдегидом и дает в основном продукт (IV, R=CH₃) и в небольшом количестве винилацетиленовый *м*-диоксан (II, R=CH₃):

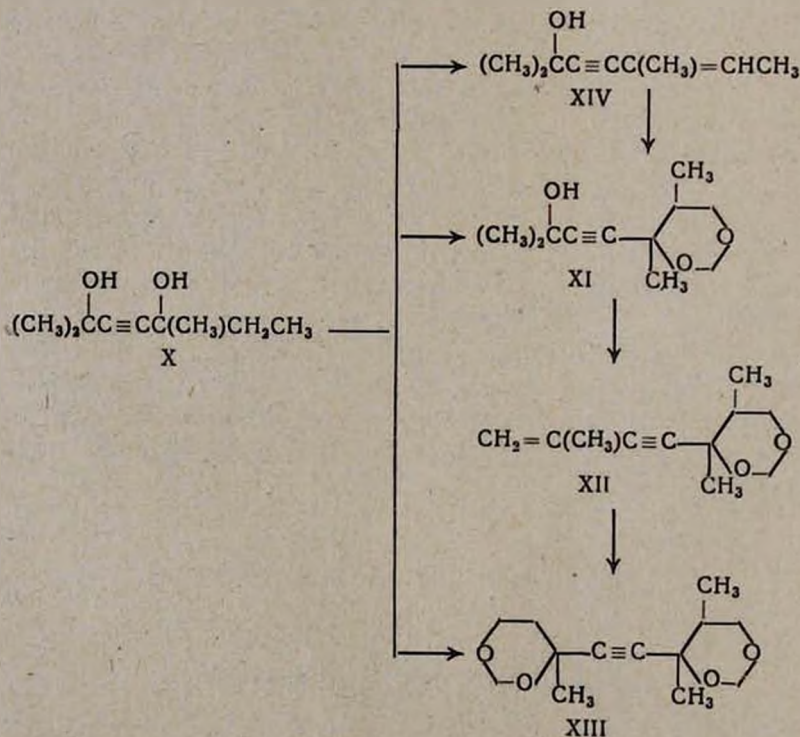


Реакция протекает аналогичным образом с алициклическими гликолями (VII). При этом получают в основном *м*-диоксан (VIII) и в небольшом количестве диенин (IX). Последний в условиях эксперимента дает *м*-диоксан (VIII):



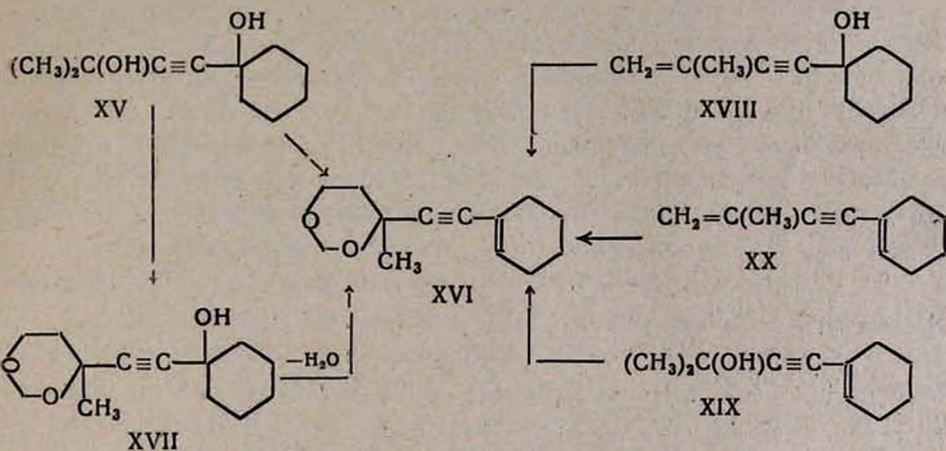
Все попытки, получить бис-*м*-диоксановое соединение из диенина (IX) и моно-*м*-диоксана (VIII), остались безуспешными.

Несимметричный гликоль (X) реагирует с формальдегидом таким образом, что приводит к образованию в основном ацетиленового спиртодиоксана (XI) и в небольшом количестве енинового карбинола (XIV). Последний, реагируя с формальдегидом, образует продукт (XII). При более длительном времени (12 часов) конденсация гликоля (X) приводит к образованию смеси *м*-диоксанов (XI) и (XIII). *м*-Диоксан (XII) в аналогичных условиях дает бис *м*-диоксан (XIII):



В ИК-спектре соединения (XI) найдены характерные частоты ацетиленовой связи в области 2196 см^{-1} , гидроксильной группы в областях $3415\text{--}3423\text{ см}^{-1}$ и *м*-диоксанового кольца в областях $1015\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ и 1250 см^{-1} . Для окончательного доказательства строения *м*-диоксанового спирта (XI) последний был подвергнут дегидратации с помощью катионита КУ— H^+ . При этом получен 4,5-диметил-4-изопропенилэтинил-*м*-диоксан (XII). В ИК-спектре последнего обнаружены частоты, характерные для изопропенильной группы в области 3086 см^{-1} , и деформационное колебание в области 898 см^{-1} , а также валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ связи (1634 см^{-1}) и дизамещенного ацетилена (2196 см^{-1}). Снижение последних двух от нормальных значений частот свидетельствует о сопряженности винильной группы с ацетиленом, что подтверждает принятую структуру (XI).

Аналогичным образом протекает реакция с несимметричным гликолем (XV). При этом образуются *м*-диоксаны (XVI) и (XVII) и в небольшом количестве смесь ениновых карбинолов (XVIII) и (XIX). При более длительном взаимодействии (14 часов) гликоль (XV) дает только *м*-диоксан (XVI):



Путем дегидратации *м*-диоксана (XVII) с помощью катионита КУ— H^+ получен 4-метил 4- Δ^1 -циклогексенилэтинил-*м*-диоксан (XVI), в ИК спектрах которого найдены частоты сопряженной двойной связи в области 1622 см^{-1} , ацетиленовой при 2205 см^{-1} и *м*-диоксанового кольца при 1065 см^{-1} и 1250 см^{-1} , что подтверждают приписываемые им строения (XVI), (XVII).

Отдельными опытами показано, что в условиях эксперимента *м*-диоксановый спирт (XVII), винилацетиленовые спирты (XVIII) и (XIX) (выделенные хроматографически из их смеси [5]) и диенин (XX) реагируют с формальдегидом с образованием только винилацетиленового *м*-диоксана (XVI). Установлено, что при этом во всех опытах бис-*м*-диоксанового продукта не образуется, т. е. вторая ви-

нильная группа в этих условиях не вступает в реакцию конденсации с формальдегидом.

Как видно из вышеприведенных данных, эта реакция, по всей вероятности, протекает путем неполной дегидратации гликолей с образованием соответствующих ениновых спиртов. Последние вступают в реакцию Принса по винильной группе и дают соответствующие ацетиленовые спиртодиоксаны, путем дегидратации которых в условиях реакции получают винилацетиленовые диоксаны. Ацетиленовые бис-*м*-диоксаны, по-видимому, получаются из винилацетиленовых *м*-диоксанов аналогичным образом.

Не исключено также, что в начале реакции гликоли подвергаются полной или частичной дегидратации с образованием соответствующих винилацетиленовых спиртов (VI) и диенинов (V). Затем они вступают в реакцию конденсации с формальдегидом и дают ожидаемые моно- и бис- *м*-диоксановые соединения ацетиленового и винилацетиленового рядов.

Экспериментальная часть

Взаимодействие формальдегида с 2,5-диметилгексин-3-диолом-2,5. а. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 30 г 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, 40 г 40%-ной серной кислоты и 32 г формальдегида. Смесь перемешивалась при 65–70° в течение 6 часов. Затем реакционная смесь экстрагирована эфиром и экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено: I фракция — 2 г (5,7%) 4-метил-4-изопропенилэтинил-*м*-диоксана (II, R=H), т. кип. 87–88° при 10 мм; n_D^{20} 1,4770. Найдено %: С 71,96; Н 8,62, $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,29; Н 8,43.

II фракция — 18 г (46,3%) 4-метил-4-(3'-метил-3'-оксибутин-1'-ил)-*м*-диоксана (III, R=H), т. кип. 123° при 10 мм; n_D^{20} 1,4665. Найдено %: С 65,45; Н 9,16. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,21; Н 8,69.

III фракция — 2 г (4,2%) бис-4-метил-4-*м*-диоксанилацетилен (IV, R=H), т. пл. 55–56°, т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820. Найдено %: С 63,75; Н 8,12. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

б. Из 30 г гликоля (I, R=H) и 32 г формальдегида в растворе 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов, аналогично вышеописанному, получено 5 г (12,8%) (III, R=H), т. кип. 123° при 10 мм; n_D^{20} 1,4665 и 11 г (23%) (IV, R=H), т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820.

Конденсация формальдегида с ацетиленовым спиртом (III, R=H). Из 10 г (III, R=H) и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено: 1,2 г (13,3%) (II, R=H), т. кип. 88° при 10 мм; n_D^{20} 1,4765 и 4,7 г (38,3%) (IV, R=H), т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820.

Конденсация формальдегида с 4-метил-4-изопропенилэтинил-м-диоксаном (II, R=H). Из 10 г (II, R=H) и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено 2 г исходного продукта, т. кип. 87—88° при 10 мм; n_D^{20} 1,4770 и 4,7 г (34,5%) ацетиленового диоксана (IV, R=H), т. пл. 55—56°, т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820.

Взаимодействие формальдегида с 3,6-диметилоттин-4-диолом-3,6 (I, R=CH₃). а. Из 10 г гликоля, 20 г 40%-ной серной кислоты и 15 г формальдегида при 70° в течение 4 часов, аналогично вышеописанному, получено: I фракция — 1 г (12,7%) 3,6-диметилоттадиен-2,6-ина-4, т. кип. 60° при 10 мм; n_D^{20} 1,4970 [5].

II фракция — 5,9 г (51,75%) 4,5-диметил-4-(3'-метилпентен-3'-ин-1'-ил)-м-диоксана (II, R=CH₃), т. кип. 112—113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4810. Найдено %: C 74,55; H 9,26. C₁₃H₁₈O₂. Вычислено %: C 74,32; H 9,28.

III фракция — 2,8 г (22,4%) 4,5-диметил-4-(3'-метил-3'-оксипентин-1'-ил)-м-диоксана (III, R=CH₃), т. кип. 134—136° при 10 мм; n_D^{20} 1,4770. Найдено %: C 67,82; H 9,33. C₁₂H₂₀O₃. Вычислено %: C 67,45; H 9,00 и IV фракция — 1,3 г (8,7%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4795. Найдено %: C 66,49; H 8,66. C₁₄H₂₂O₄. Вычислено %: C 66,14; H 8,66.

б. Из 10 г (I, R=CH₃) и 15 г формальдегида и раствора 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов получено 2,7 г (23,6%) (II, R=CH₃), т. кип. 112° при 10 мм; n_D^{20} 1,4815 и 6,7 г (44,8%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4795.

Конденсация формальдегида с 4,5-диметил-4-(3'-метилпентен-3'-ин-1'-ил)-м-диоксаном (II, R=CH₃). Из 14 г (II, R=CH₃) и 20 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты получено 3 г исходного продукта, т. кип. 112—113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4810 и 9,5 г (51,8%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4795.

Конденсация формальдегида с 3,6-диметилоттен-6-ин-4-олом-3 (VI, R=CH₃). Из 10 г карбинола и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено: 0,5 г (5,7%) диенина (V, R=CH₃), т. кип. 60° при 10 мм; n_D^{20} 1,4970 [5], 6,8 г (53,3%) (II, R=CH₃), т. кип. 112° при 10 мм; n_D^{20} 1,4815 и 1,3 г (7,8%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃) т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4785.

Конденсация формальдегида с 3,6-диметилоттадиен-2,6-ином-4 (V, R=CH₃). Из 13 г (V, R=CH₃) и 20 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 14 часов получено: 3 г (15,9%) (II, R=CH₃), т. кип. 113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4810 и 10,5 г (42,6%) (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790.

Конденсация формальдегида с 2,5-диметилгексен-5-ол-2-ином-3 (VI, R=H). Из 22 г (VI, R=H) и 12 г формальдегида в растворе 40 г

40%-ной серной кислоты получено: 3 г исходного продукта, т. кип. 64—65° при 10 мм; n_D^{20} 1,4730 [5], 2,5 г (8,5%) *м*-диоксана (II, R=H), т. кип. 88° при 10 мм; n_D^{20} 1,4775 и 14,5 г (44,4%) *м*-диоксана (III, R=H), т. кип. 122—123 при 10 мм; n_D^{20} 1,4670.

Конденсация формальдегида с 2,5-диметилгексадиен-1,5-ином-3 (V, R=H). Из 30 г диенина (V, R=H) и 40 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов получено 2 г (4,3%) *м*-диоксана (II, R=H), т. кип. 88—89° при 10 мм; n_D^{20} 1,4775 и 38 г (59,4%) бис-*м*-диоксана (IV, R=H), т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820.

Взаимодействие формальдегида с 1,4-биспентаметилеиленбутиндиолом-1,4 (VII). Из 20 г гликоля (VII) и 20 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 8 часов получено 1,3 г (7,7%) бис- Δ^1 -циклогексенилацетилен (IX), т. кип. 117° при 1 мм; n_D^{20} 1,5550 [5] и 10,7 г (48,3%) *м*-диоксана (VIII), т. кип. 135° при 1 мм; n_D^{20} 1,5335. Найдено %: C 77,82; H 9,17. $C_{16}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 78,05; H 8,90.

Конденсация формальдегида с диенином (IX). Из 20 г диенина и 15 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 8 часов получено 4 г исходного продукта, т. кип. 118—119° при 1 мм; n_D^{20} 1,5570 [5] и 9,1 г (34,4%) *м*-диоксана (VIII), т. кип. 135° при 1 мм; n_D^{20} 1,5335.

Конденсация формальдегида с м-диоксаном (VIII). Из 10 г *м*-диоксана и 6 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 6 часов получено обратно 9 г исходного вещества.

Взаимодействие формальдегида с 2,5-диметилгептин-3-диолом-2,5 (X). а. Из 9 г гликоля и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено 0,5 г (6,3%) известного карбинола 2,5-диметилгептен-5-ин-3-ол-2 (XIV), т. кип. 78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4740 [5] и 5,3 г (46,40%) 4,5-диметил-4-[3'-метил-3'-оксибутиин-1'-ил]-*м*-диоксана (XI), т. кип. 132° при 10 мм; n_D^{20} 1,4765. Найдено %: C 66,77; H 9,40. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 66,66; H 9,10.

б. Из 10 г гликоля (X) и 12 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов получено 2,3 г (18,1%) *м*-диоксана (XI), т. кип. 132° при 10 мм; n_D^{20} 1,4765 и 4,8 г (31,1%) *м*-диоксана (XIII), т. кип. 145° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790. Найдено %: C 65,02; H 8,40. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,00; H 8,33.

Дегидратация м-диоксана (XI) [1,2]. Из: 5 г (XI) и 5 г катионита КУ—1Н⁺ в 20 мл бензола при 70° в течение 6 часов получено 3,3 г (72,7%) *м*-диоксана (XII), т. кип. 94—95° при 10 мм; n_D^{20} 1,4800. Найдено %: C 73,75; H 8,92. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 73,33; H 8,88.

Конденсация формальдегида с 4,5-диметил-4-изопропенилэтинил-м-диоксаном (XII). Из 4 г *м*-диоксана и 4 г формальдегида

в растворе 10 г 40%-ной серной кислоты получено 1,8 г (33,8%) бис-*м*-диоксана (XIII), т. кип. 145° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790.

Конденсация формальдегида с 2,5-диметилгептен-5-ин-3-олом-2 (XIV). Из 10 г карбинола и 10 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты получено 0,5 г исходного карбинола, т. кип. 78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4740 [5] и 8,2 г (57,2%) *м*-диоксана (XI), т. кип. 132° при 10 мм; n_D^{20} 1,4760.

Взаимодействие формальдегида с 2-метил-5-пентаметилпентин-3-диолам-2,5 (XV). а. Из 19 г гликоля и 25 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 4 часов получено 1,5 г (8,8%) смеси известных ениновых карбинолов (XVIII) и (XIX) [5], 6 г (28%) 4-метил-4- Δ' -циклогексенэтинил-*м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010. Найдено %: С 74,95; Н 9,00. $C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 75,53; Н 8,73 и 8,5 г (36,3%) 1-(4'-метил-*м*-диоксан-4'-этинил)-циклогексан-1-ола (XVII), т. кип. 157° при 10 мм; n_D^{20} 1,4980. Найдено %: С 69,48; Н 9,18. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 69,64; Н 8,92.

б. Из 15 г гликоля (XV) и 20 г формальдегида в 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 14 часов получено 4,8 г (28%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 136—137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5015 и 8 г смолы.

*Конденсация формальдегида с 1-[4'-метил-*м*-диоксан-4'-этинил]циклогексан-1-олом (XVII)*. Из 5 г *л*-диоксана (XVII) и 6 г формальдегида в растворе 10 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 6 часов получено 2,1 г (45,6%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 136° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

Конденсация формальдегида с диметил- Δ^1 -циклогексенилэтинилкарбинолом (XIX). Из 4,5 г очищенного хроматографическим методом карбинола (XIX), 20 г 40%-ной серной кислоты и 5 г формальдегида при 70° в течение 6 часов получено 0,7 г (17,5%) диенина (XX), т. кип. 60—61° при 1 мм; n_D^{20} 1,5270 [5], 0,6 г исходного карбинола, т. кип. 79—80° при 1 мм; n_D^{20} 1,5090 [5] и 2,2 г (38,9%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

Конденсация формальдегида с 1-изопропенилэтинилциклогексан-1-олом (XVIII). Из 5,4 г очищенного хроматографическим методом карбинола [5], 20 г 40%-ной серной кислоты и 6 г формальдегида получено 2,4 г смеси диенина и исходного карбинола и 1,7 г (25%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

Конденсация формальдегида с изопропенил- Δ^1 -циклогексенил-ацетиленом (XX). Из 10 г диенина (XX) [5] и 18 г формальдегида в 20 г 40%-ной серной кислоты при 75° в течение 10 часов получено 9,2 г (65,2%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXI. Պարաֆորմալդեհիդի փոխազդեցությունը երրորդային ացետիլենային ցիկլոլենների հետ ձմբական բրվի ցերկայությամբ

Ս. Հ. Վարդաբյան, Ս. Կ. Փիրենյան և Ռ. Վ. Թոմմաջյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Ացետիլենային գլիկոլները կատիոնիտների ներկայությամբ շատ ցածր ելքերով տալիս են համապատասխան մ-դիօքսաններ, մինչդեռ 40%-անոց ծծմբական թթվի օգնությամբ թե՛ ացետիլենային գլիկոլները, և թե՛ նրանցից ստացված դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններն ու վինիլացետիլենային կարբինոլները չոր պարաֆորմի հետ 65—70°-ում 4—14 ժամ տաքացնելիս 35—65% ելքով առաջացնում են համապատասխան մ-դիօքսաններ և մ-դի-դիօքսաններ: Ստացված մ-դիօքսանային միացություններից նրանք, որոնք մոլեկուլում պարունակում են երրորդային հիդրօքսիլ խումբ կամ տեղակալված կրկնակի կապ, նույնպես ենթարկվում են կոնդենսման, սալով ացետիլենային շարքի մ-դիօքսանային միացություններ:

Ներկա աշխատանքում բերված են պարաֆորմի հետ մի շարք ացետիլենային գլիկոլների և նրանցից ստացված վինիլացետիլենային կարբինոլների և դիվինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոնդենսման արդյունքները և ցուլց է տրված, որ պարաֆորմը միանում է ոչ թե ուղղակի գլիկոլներին, այլ ջուր պոկելով նրանցից ստացված միջանկյալ միացություններին, նույնիսկ իրան ձևափոխվելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 513 (1964).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 175 (1965).
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 126 (1965).
4. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964).
5. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 711 (1966).

Химия винилацетиленов

LXV. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей в соответствующие винилацетиленовые спирты и диениновые углеводороды с помощью серной кислоты

С. А. Вартанян, С. К. Пиренян и Р. В. Токиаджян

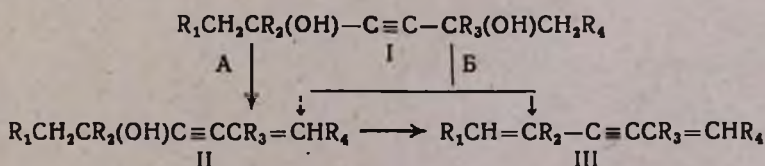
Подобраны оптимальные условия дегидратации симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей (I) в винилацетиленовые карбинолы (II).

Известно, что винилацетиленовые спирты [1], симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли [2] и третичные диацетиленовые гликоли [3] дегидратируются при нагревании с разными дегидратирующими агентами. В случае дегидратации тетраметилбутиндиола было установлено, что наряду с основным продуктом реакции — 2,5-диметилгексадиен-1,5-ином-3 — образуется также продукт односторонней дегидратации 2,5-диметилгексен-1-ин-3-ол-5 [4].

Ранее нами было показано [3], что дегидратация диацетиленового гликоля 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 с помощью катионита КУ—1Н⁺ в растворе бензола или толуола приводит к получению смеси 2,7-диметилоктен-1-диин-3,5-ола-7 и 2,7-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5. В присутствии серной кислоты основным продуктом реакции является винилацетиленовый карбинол.

В настоящей работе показано, что симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли (I) также подвергаются дегидратации в присутствии серной кислоты с образованием смеси винилацетиленовых карбинолов (II) и диениновых углеводородов (III).

Реакция дегидратации ацетиленовых гликолей (I) может протекать путем первоначального отщепления одной молекулы воды с образованием винилацетиленовых спиртов (II) и последующей дегидратации последних, с образованием дивинилацетиленовых углеводородов (III), по схеме А. Не исключено также протекание дегидратации гликоля (I) по схеме Б.



где:

а. $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=CH_3$; б. $R_1=H$, $R_2=R_3=R_4=CH_3$;

в. $R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$; г. $R_1=H$, $R_2=CH_3$, R_3 и $R_4=-(CH_2)_4-$;

д. R_1 и $R_2=R_3$ и $R_4=-(CH_2)_4-$.

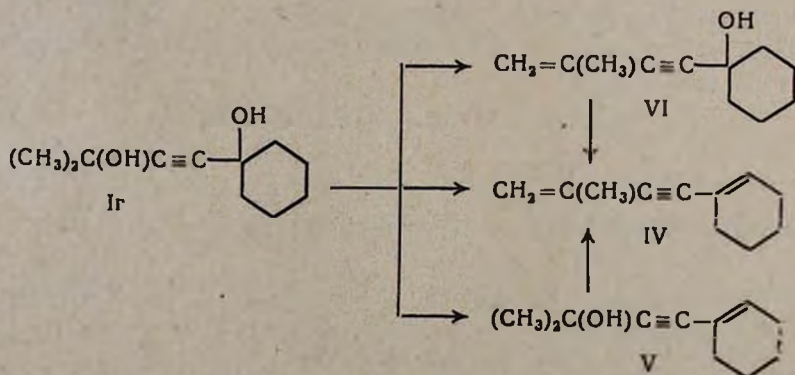
Как видно из данных таблицы, при большей продолжительности реакции углеводороды (III) получаются в большем количестве, чем спирты (II), а с уменьшением продолжительности реакции количество спирта (II) в смеси увеличивается. При сравнительно низкой температуре (50°) и при нагревании в течение одного часа большая часть гликоля возвращается обратно; при этом спирта образуется больше диенина; при нагревании же в течение 6 часов спирт и диенин образуются в почти равных количествах. Из вышеизложенного следует, что реакция дегидратации ацетиленовых гликолей протекает, по-видимому, по схеме А.

Установлено, что в зависимости от строения исходного гликоля, количества и концентрации серной кислоты, температуры реакции и продолжительности опыта соотношение диенинов (III) и ениновых спиртов (II) строго меняется. В случае гликоля (Ia) дегидратация с продолжительностью опыта 8 часов приводит к получению диенина (III) с выходом 50—55% и спирта (II) с выходом 40—42%. При менее длительном нагревании (2—5 часов) в тех же условиях в смеси продуктов реакции диенин (III) составляет 5—18%, а карбинол (II) 53—58%. При дегидратации гликоля (Iб) с продолжительностью опыта 1 час выход соответствующего карбинола (II) составляет 63—65%, а диенина (III) — 14—15%. При более длительном времени опыта (3—4 часа) оба соединения получаются почти в равных количествах. Интересно отметить, что при дегидратации этого гликоля отщепление первой молекулы воды происходит исключительно за счет этильного радикала, с образованием спирта (IIб).

В ИК-спектре спирта (IIб) найдены: частота, характерная для сопряженной тройной связи, в области 2162 см^{-1} , частота сопряженной двойной связи в области 1615 см^{-1} , гидроксильной группы в областях 3423 см^{-1} , 3388 см^{-1} . Частота, характерная для изопропенильной группы, не обнаружена.

В случае дегидратации симметричного гликоля (Iв) соответствующий карбинол (II) получается с выходом 47%.

При дегидратации гликоля (Iг) наряду с диенином (IV), (5—20%), получается смесь двух изомерных карбинолов (V) и (VI) (45—60%) в соотношении 2:1:



Гликоль I	К-во в г	К-во 40% H ₂ SO ₄ в г	Т-ра реак- ции в °C	Продолжит. в часах	Полученный продукт		Т. кип. в °C/мм
					II и III в г	выход в %	
Ia	30	40	70	8	IIa 12 IIa 11	53,5 42	46/40 65/10
Ia	30	40	70	6	IIa 4 IIa 14	17,8 53,4	—
Ia	30	40	70	2	Ia 3,3 IIa 0,8 IIa 15	— 3,6 57,2	—
Ib	15	20	70	3	IIb 3,9 IIb 3,7	33,8 27,8	65/40 76/10
Ib	15	20	70	1	IIb 2,9 IIb 5,4	25,1 40,5	—
Ib	15	40	70	1	IIb 1,7 IIb 8,3	14,8 62,5	—
Ib	15	40	70	1,5	IIb 7,5 IIb* 3,2	63,5 23,8	60/10 85—86/10
Ib	15	40	50	1	IIb 1,7 IIb 3,4 Ib 9	14,4 25,3 —	—
Ib	14	40	50	6	IIb 5,1 IIb 5,9	46,2 47,1	—
Ic	15	40	70	2	IV 2 V 5,5 VI 2,6	16,6 40,7 19,3	61/1 79—80/1 т. пл. 57—58
Id	10	40	15 мин 90 45 " 70	1	IIIд 6,3	75,2	118/1
Id	20	40	1 час 90 1 час 70	2	IIIд 13,7	81,8	—

* В литературе указано т. кип. 117—120 при 15 мм; n_D^{25} 1,4611 [8].

Таблица

n _D ²⁰	Молекулярная формула	А н а л и з в %				Ссылка на литературу
		С		Н		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1,4860	C ₈ H ₁₀	—	—	—	—	[2]
1,4730	C ₈ H ₁₂ O	—	—	—	—	[4]
—	—	—	—	—	—	—
—	C ₈ H ₁₄ O ₂	—	—	—	—	—
1,4910	C ₉ H ₁₂	—	—	—	—	—
1,4750	C ₉ H ₁₄ O	78,27	78,26	10,18	10,14	[2]
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
1,4970	C ₁₀ H ₁₄	—	—	—	—	[2]
1,4790	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	[8]
—	—	—	—	—	—	—
—	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	79,18	78,94	10,27	10,52	—
1,5285	C ₁₁ H ₁₄	—	—	—	—	[2]
1,5090	C ₁₁ H ₁₆ O	—	—	—	—	[9]
—	C ₁₁ H ₁₆ O	—	—	—	—	[7]
1,5565	C ₁₄ H ₁₈	—	—	—	—	[2]
—	—	—	—	—	—	—

Смесь карбинолов (V) и (VI) разделена и очищена методом тонкослойной хроматографии на пластинке (13×18 см) с использованием Al_2O_3 (фракция 0,25 меш, II степени активности) в качестве абсорбента и смеси бензол-эфир (5:1) в качестве растворителя (соединение (VI) $R_F = 0,61$, соединение (V) $R_F = 0,77$). Очищенные таким образом фракции подвергнуты спектральному анализу. В ИК-спектре карбинола (V) найдены частоты, характерные для сопряженной тройной связи в области 2187 см^{-1} , для сопряженной двойной связи в области 1613 см^{-1} и для гидроксильной группы в областях 3415 см^{-1} и 3369 см^{-1} . Частота, характерная для изопропенильной группы, не обнаружена. Строение карбинола (V) доказано также путем расщепления в ацетон и циклогексенацетилен. Ацетон идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 128°) [5]. Константы Δ' -циклогексенацетилена хорошо совпали с литературными данными [6].

Карбинол (VI) — кристаллическое вещество с т. пл. $57-58^\circ$ [7]. В ИК-спектре карбинола (VI) обнаружены частоты, характерные для сопряженной тройной связи в области 2187 см^{-1} , для сопряженной двойной связи в области 1615 см^{-1} , для гидроксильной группы в областях 3280 , 3343 см^{-1} и изопропенильной группы в области 3093 см^{-1} .

Дегидратация гликоля (Id), независимо от условий реакции, приводит почти исключительно к соответствующему диенину (IIIд) с выходом $75-82\%$.

Все вышеописанные карбинолы (II) дегидратируются в соответствующие диенины (III) в присутствии 40% -ной серной кислоты или разных катионитов в H^+ -форме [1-3].

Экспериментальная часть

Дегидратация третичных симметричных и несимметричных гликолей проводилась следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещались гликоль (I) и 40% -ная серная кислота, и смесь при перемешивании нагревалась до требуемой температуры (см. таблицу). По окончании реакции масляный слой отделялся, водный нейтрализовался поташом и также экстрагировался эфиром. Эфирные экстракты соединялись, нейтрализовались раствором соды, промывались водой, высушивались сульфатом магния, и после удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений, выходы, а также условия реакции приведены в таблице.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXV. Սիմետրիկ և ասիմետրիկ ացետիլենային գլիկոլների դեհիդրատացումը համապատասխան վիճակացետիլենային սպիրտների և դիենային ածխաջրածիւնների ծծմբական բթվի օգնությամբ

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեմյան և Ռ. Վ. Թոփմաջյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներից մեկում պարզված է, որ դիացետիլենային գլիկոլները, կախված ռեակցիայի պայմաններից, կատոնիտների կամ ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են դեհիդրատացման, առաջացնելով համապատասխան վինիլդիացետիլենային կարբինոլների և դիվինիլդիացետիլենային ածխաջրածիւնների խառնուրդ:

Ներկա աշխատանքում պարզված է, որ ացետիլենային սիմետրիկ և ասիմետրիկ գլիկոլները 40%-նոց ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս առաջացնում են ենինային կարբինոլների և դիենինային ածխաջրածիւնների խառնուրդ: Յուրյց է տրված, որ կախված ելանյութ գլիկոլից, թթվի քանակից և կոնցենտրացիայից, ռեակցիայի ջերմաստիճանից և փորձի տեղդոթյունից, դեհիդրատացումը հնարավոր է հիմնականում ուղղել համապատասխան վինիլացետիլենային կարբինոլների ստացման ուղղությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 513 (1964).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 175 (1965).
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 126 (1965).
4. G. Dupont, Ann. chim. et phys., 30, 513 (1913).
5. Н. Хейльброн, Г. М. Бэнбери, Словарь орг. соед., Москва, ИЛ, 1949, стр. 13.
6. J. C. Hamlet, Н. В. Henbest, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1951, 2652.
7. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОМОН, серия хим. № 3, 683 (1938).
8. A. F. Thomson, Jr., Ch. Margnetti, J. Am. Chem. Soc., 64, 573 (1942).
9. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорця, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).

Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

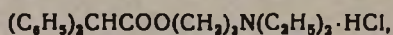
XXV. Диалкиламинопропиловые эфиры α -алкоксидифенилуксусных кислот

О. Л. Маджоян и Э. Р. Багдасарян

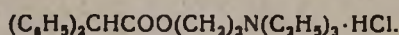
Взаимодействием диалкиламинопропилхлоридов и α -алкоксидифенилуксусных кислот в среде абсолютного изопропилового спирта синтезировано 16 неописанных γ -диалкиламинопропиловых эфиров α -алкоксидифенилуксусных кислот.

Фармакологическими исследованиями установлено, что введение алкоксильной группы в молекулу арпенала приводит к снижению активности, однако при увеличении алкильного радикала алкокси группы, мускаринолитическое действие постепенно возрастает и в случае изопропоксипроизводного достигает максимума, равного активности γ -диэтиламинопропилового эфира бензиловой кислоты т. е. создается возможность повторения активности за счет изменений радикала алкоксильной группы. Болеутоляющее действие, свойственное производным β -диалкиламиноэтиловых эфиров α -алкоксидифенилуксусных кислот, снижается с переходом к производным γ -диалкиламинопропиловых эфиров.

Многосторонние фармакологические исследования [1], проведенные с препаратом арпенал — хлористоводородной солью γ -диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты (I), показали, что это соединение по своему избирательному никотинолитическому действию выгодно отличается от других холинолитиков — производных замещенных уксусных кислот:



I

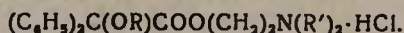


II

Так например, по сравнению с арпеналом, для снятия прозеринового бронхоспазма требуется в 10—12 раз больше спазмолитина (II).

Это обстоятельство послужило основой для дальнейших исследований по выяснению влияния изменения расстояния между эфиробразующим кислородом и третичным азотом на биологические свойства аминоэфиров других замещенных уксусных кислот. В число синтезированных соединений вошли также производные α -алкоксидифенилуксусных кислот, аминоэфиры которых описаны в данном сообщении.

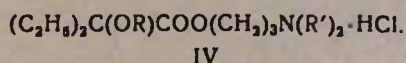
В литературе опубликован ряд работ по синтезу диалкиламиноэтиловых эфиров трехзамещенных уксусных кислот (III), в которых одним из заместителей является алкокси- или арилоксигруппа [2]:



III

Некоторые из этих соединений обладают интересными фармакологическими свойствами, в частности сильным болеутоляющим действием, сравнимым с действием лидола. Но эти соединения выгодно отличаются от лидола отсутствием угнетающего влияния на дыхательный центр. Однако холинолитическая активность соединений (III) невелика. В этом отношении они сильно отличаются от неалкилированных производных [3], когда (III, R=H).

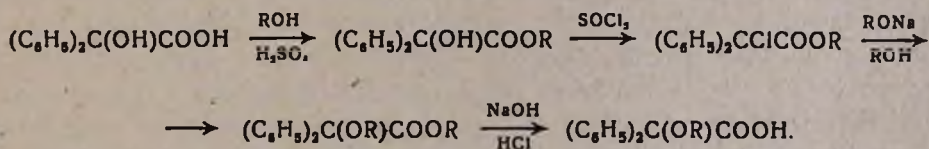
Закономерно ли такое понижение холинолитической активности и появление или усиление анальгетических свойств при переходе от производных бензиловой кислоты к производным α -алкоксидифенилуксусных кислот, в частности γ -диалкиламинопропиловым эфирам? Для выяснения этого вопроса нами были получены γ -диметил- и γ -диэтиламинопропиловые эфиры α -алкоксидифенилуксусных кислот следующего строения (IV):



Синтез аминоэфиров осуществлен взаимодействием γ -диалкиламинопропилхлоридов с α -алкоксидифенилуксусными кислотами в среде абсолютного изопропилового спирта. γ -Диэтиламинопропилхлорид получен взаимодействием диэтиламина с хлорбромтриметиленом [4], а γ -диметиламинопропилхлорид — взаимодействием диметиламинопропанола с хлористым тиоилом. Синтез диметиламинопропанола осуществлен восстановлением этилового эфира диметиламинопропионовой кислоты алюмогидридом лития [5].

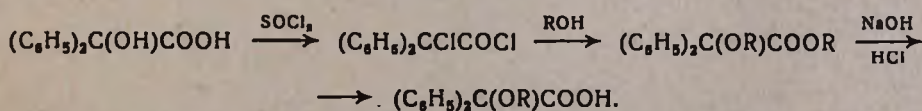
Для получения α -алкоксидифенилуксусных кислот были использованы описанные ранее [2а, 2б] два пути синтеза:

1. Взаимодействие алкиловых эфиров α -хлордифенилуксусной кислоты с алкоголями соответствующих спиртов [2а]:



При этом было выяснено, что вместе с образованием соответствующих алкиловых эфиров α -алкоксидифенилуксусных кислот идет также частичное омыление с образованием натриевой соли α -алкоксидифенилуксусной кислоты.

2. Взаимодействие хлорангида α -хлордифенилуксусной кислоты с соответствующими спиртами [2б].



В этом случае промежуточные и конечные продукты получают не в чистом виде и требуют дополнительной очистки, что значительно снижает выход.

Фармакологические исследования, проведенные Самвелян, показали, что по холинолитическому действию хлоргидраты полученных аминоэфиров отличаются от арпенала тем, что наряду с никотинолитическим действием они обладают также сильно выраженной мускаринолитической активностью.

Алкилирование α -окси группы γ -диэтиламинопропилового эфира бензиловой кислоты (IV, R=H) вначале приводит к снижению мускаринолитической активности, которая, однако, с увеличением и разветвлением алкильного радикала увеличивается, у изопропокси радикала достигает значения неалкилированного производного, а при дальнейшем увеличении алкокси радикала снова падает. Аналогичная закономерность наблюдалась также и в других группах соединений [6]. В данном случае это обстоятельство можно, по-видимому, объяснить тем, что в зависимости от строения алкильного радикала алкоксильной группы может меняться степень гидролиза этой группы и образование γ -диэтиламинопропилового эфира бензиловой кислоты, что, естественно, может изменить картину биологического действия.

Предварительные данные показывают, что болеутоляющее действие производных β -диалкиламиноэтиловых эфиров (III) выражено значительно сильнее, чем γ -диэтиламинопропиловых (IV).

Элементарный анализ полученных соединений произведен Тонакян и Мегроян.

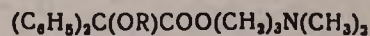
Экспериментальная часть

γ -Диэтиламинопропиловый эфир α -изопропоксидифенилуксусной кислоты. Смесь 10 г (0,04 моля) α -изопропоксидифенилуксусной кислоты, 6,63 г (0,046 моля) свежеперегнанного γ -диэтиламинопропилхлорида и 50 мл абсолютного изопропилового спирта кипятилась в течение 15—16 часов. Затем отгонялся изопропиловый спирт, остаток обрабатывался раствором поташа, экстрагировался эфиром, экстракт сушился над содой. После отгонки эфира оставшийся продукт перегонялся в вакууме; т. кип. 205—208°/0,5 мм, выход 13,7 г (97,1%).

Хлористоводородная соль аминоэфира, полученная действием эфирного раствора хлористого водорода, после перекристаллизации из ацетона плавилась при 144—146°.

Остальные аминоэфиры и их хлоргидраты были получены аналогично (см. таблицы 1, 2).

Таблица 1

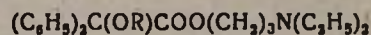


R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. хлор- гидратов в °C
						вычис- лено	найде- но	С		Н		N		
								вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	
CH ₃	75,0	183—185/0,5	C ₂₀ H ₂₅ O ₃ N	1,0775	1,5370	94,449	94,888	73,39	73,43	7,64	7,31	4,28	4,46	129—131
C ₂ H ₅	71,4	195—198/0,5	C ₂₁ H ₂₇ O ₃ N	1,0681	1,5360	99,113	99,670	73,90	74,09	7,91	7,91	4,10	4,28	126—128
C ₃ H ₇	66,4	200—205/2 ^a	C ₂₂ H ₂₉ O ₃ N	—	—	—	—	74,36	74,57	8,16	8,25	3,94	4,08	132—134
C ₄ H ₉	52,3	205—210/2	C ₂₃ H ₃₁ O ₃ N	1,0500	1,5400	108,349	110,409	74,79	74,46	8,40	8,37	3,79	3,90	124—125
C ₅ H ₁₁	50,7	183—186/0,5	C ₂₄ H ₃₃ O ₃ N	1,0478	1,5380	113,067	114,489	75,19	75,09	8,61	8,26	3,65	3,47	120—122
н-изо-C ₃ H ₇	40,0	175—180/4 ^b	C ₂₂ H ₂₉ O ₃ N	—	—	—	--	74,36	74,32	8,16	8,16	3,94	4,30	128—130
н-изо-C ₄ H ₉	90,6	185—188/1	C ₂₃ H ₃₁ O ₃ N	1,0563	1,5218	108,449	106,655	74,79	75,09	8,40	8,40	3,79	3,28	120—122
н-изо-C ₅ H ₁₁	81,2	202—205/5	C ₂₄ H ₃₃ O ₃ N	1,0667	1,5381	113,067	112,480	75,19	75,06	8,61	8,53	3,65	4,04	128—130

а) После перегонки тягучая полукристаллическая масса.

б) После перегонки закристаллизовывается, т. пл. 88—90°.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. хлор- гидратов в °C
								C		H		N		
						вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	
CH ₃	92,4	200—202/1	C ₂₂ H ₂₉ O ₃ N	1,0576	1,5250	103,595	102,983	74,36	74,20	8,18	8,54	3,94	4,29	160—162
C ₂ H ₅	90,2	202—204/0,5	C ₂₃ H ₃₁ O ₃ N	1,0459	1,5235	108,213	108,007	74,79	74,82	8,40	8,41	3,79	3,99	141—142
C ₃ H ₇	92,2	204—206/0,5	C ₂₄ H ₃₃ O ₃ N	1,0346	1,5205	112,831	112,759	75,19	74,86	8,61	8,58	3,65	4,17	125—127
C ₄ H ₉	92,0	198—200/0,5	C ₂₅ H ₃₅ O ₃ N	1,0380	1,5295	117,449	118,195	75,56	75,57	8,81	9,01	3,52	3,88	126—128
C ₅ H ₁₁	96,3	193—195/1	C ₂₆ H ₃₇ O ₃ N	1,0369	1,5270	122,067	121,995	75,91	76,21	9,00	9,09	3,40	3,26	130—132
нзо-C ₃ H ₇	97,1	205—208/0,5	C ₂₄ H ₃₃ O ₃ N	1,0905	1,5384	112,831	110,074	75,19	75,06	8,61	8,93	3,65	3,98	144—146
нзо-C ₄ H ₉	90,6	201—203/0,5	C ₂₅ H ₃₅ O ₃ N	1,0271	1,5177	117,449	117,201	75,56	75,51	8,81	8,56	3,52	3,86	121—123
нзо-C ₅ H ₁₁	97,0	195—197/0,5	C ₂₆ H ₃₇ O ₃ N	1,0309	1,5240	122,067	122,118	75,91	76,22	9,00	8,73	3,40	3,61	84—86

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXV. ա-Ալկոքսիդիֆենիլթիոպրոպիոնների դիալկիլամինապրոպիլային էսթերներ

Հ. Լ. Մեջոյան և Է. Ռ. Բաղդասարյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

ա-Ալկոքսիդիֆենիլթիոպրոպիոնների և γ-դիալկիլամինապրոպիլթիոպրոպիոնների փոխադրեցություններ սինթեզել ենք 16 նոր ամինաէսթերներ և նրանց քլորաջրածնական աղերն ու լուգմեթիլատները:

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների տվյալներն ասում են այն մասին, որ ալկոքսի խումբն իր մեթոքսի ձևով առջացանում է խլինալիտիկ ակտիվության մեծ անկում, սակայն շղթայի երկարացմանը զուգընթաց ակտիվությունն աստիճանաբար վերականգնվում է և արդեն իզոպրոպոքսի անալոգի դեպքում հասնում է իր առավելագույն նշանակությանը, հավասարվելով բենզիլաթթվի γ-դիէթիլամինապրոպիլային էսթերի քլորհիդրատի ակտիվությանը:

Այսպիսով հնարավորություն է ստեղծվում ալկոքսի խմբի ակտիվին շղթայի փոփոխության միջոցով հասնել ակտիվության նախնական արժեքին:

Միաժամանակ պարզվել է, որ ստացված միացությունների ցավազրկող հատկությունը, համեմատած նույն թթուների β-դիալկիլամինաէթիլային էսթերների հետ, շատ ավելի թույլ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Я. Михельсон, В. С. Артемьев, Э. А. Дроздова, Э. В. Зейман, Т. Н. Корчинская, Н. Я. Лукомская, Л. Г. Магацик, Р. С. Рыболовлев, Н. В. Сагатева, И. В. Семенов, В. Е. Смирнов, Е. П. Успенская, Н. К. Фруентов, К. Г. Цирк, Фармакологическая характеристика арпенала, в книге Арпенал — опыт его клинического применения, Ереван, 1964 г., ИТОХ АН АрмССР, стр. 76.
2. а) J. Büchi, H. Lauenner, R. Meyer, R. Lieberherr, Helv. chim. Acta, 34, 373 (1951). б) J. Kloss, Arch. pharm., 288/60, 1, 42 (1955); 2, 75 (1955); Брит. патент, 641, 571 [С. А., 49, 2506 (1951)]; патент США, 2, 598, 542 [С. А., 1953, 3882]; Австр. патент 178, 903 [РЖХим. 1955, 27579]; Патент ФРГ, 894846 [РЖХим., 1956, 37380].
3. С. С. Либерман, Фармакол. и токсикол., 19, 6, 10 (1956).
4. О. Л. Мнджоян, Синтез арпенала и некоторых его аналогов в кн. Арпенал — опыт его клинического применения, ИТОХ АН АрмССР, Ереван, 1964 г., стр. 54.
5. О. Л. Мнджоян, Арпенал — опыт его клинического применения, ИТОХ АН АрмССР, Ереван, 1964 г., стр. 51.
6. О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 265 (1963); 13, 357 (1960).

Исследования в области производных двухосновных карбоновых кислот

XXVIII. Некоторые α -(*n*-алкоксибензил)сукцинимиды

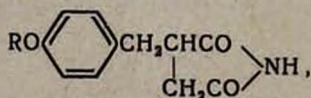
О. Л. Мвджоян, С. А. Аветисян и Н. Е. Акопян

С целью синтеза α -(*n*-алкоксибензил)янтарных кислот осуществлено алкилирование малонового эфира *n*-алкоксибензилхлоридами, а затем *n*-алкоксибензилмалоновых эфиров этиловым эфиром хлор- или бромуксусных кислот в присутствии гидрида лития в качестве щелочного алкилирующего агента. Омылением *n*-алкоксибензилкарбэтоксиметилмалоновых эфиров получены соответствующие трикарбоновые кислоты, декарбоксилированием которых осуществлено получение α -(*n*-алкоксибензил)янтарных кислот. Взаимодействием ангидридов α -(*n*-алкоксибензил)янтарных кислот с 25%-ным аммиаком, а также нагреванием полученных α -(*n*-алкоксибензил)сукцинамидов показало, что указанные соединения обладают выраженным противосудорожным эффектом. α -(*n*-Алкоксибензил)сукцинамидовые кислоты лишены противосудорожной активности.

Среди синтезированных за последнее десятилетие противоэпилептических соединений описаны и сукцинимиды, из которых *N*-метил- α -фенилсукцинимид — милонтин [1] — уже приобрел практическое значение.

На основании фармакологических испытаний синтезированных в нашем институте новых производных *N*-алкил- α -замещенных сукцинимидов [2] следует заключить, что радикал, находящийся в α -положении, играет значительную роль в проявлении противосудорожной активности указанных соединений. Из литературных данных [3] известно также, что при замене в милонтине фенильной группы бензильной препарат лишается свойства снимать коразоловые судороги, однако предотвращает судороги, вызванные электрическим раздражителем.

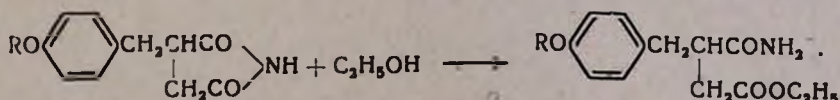
Всё вышеприведенное говорит о возможности создания новых избирательно действующих препаратов, близких по химической структуре. С этой целью был синтезирован гомологический ряд соединений группы *n*-алкоксибензилсукцинимидов общего строения:



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$.

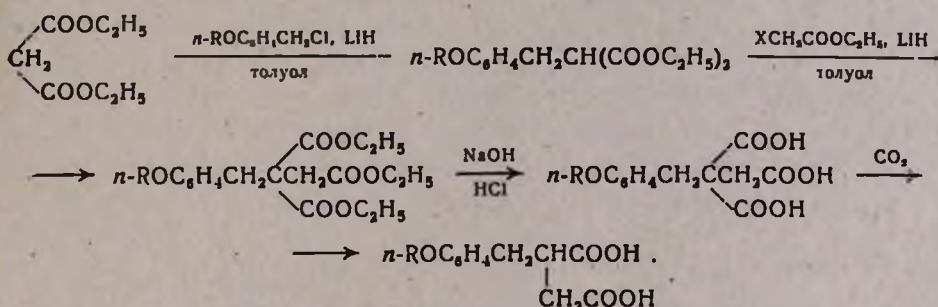
Синтез этих соединений осуществлен или циклизацией при нагревании соответствующих *n*-алкоксибензилсукцинамовых кислот, или непосредственно из аммиака и ангидридов α -(*n*-алкоксибензил)янтарных кислот с последующим нагреванием.

Все полученные сукцинамовые кислоты и сукцинимиды — кристаллические вещества. При перекристаллизации из водно-спиртового раствора сукцинимиды частично превращаются в густые тягучие вещества, при стоянии с трудом закристаллизовывающиеся. Температуры плавления их отличаются от температур плавления неперекристаллизованных соединений, и они противосудорожной активностью не обладают. Следует предположить, что они представляют собой этиловые эфиры соответствующих сукцинамовых кислот, которые образуются при нагревании соответствующих сукцинимидов в водно-спиртовом растворе:



Для сравнительной оценки были синтезированы α -бензилсукцинимид, α -фенилсукцинимид, а также милонтин.

Исходные α -(*n*-алкоксибензил)янтарные кислоты были получены по нижеследующей схеме:

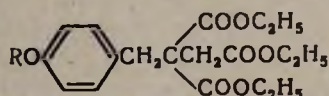


Алкилирование малонового эфира *n*-алкоксибензилхлоридами, а также *n*-алкоксибензилмалоновых эфиров этиловым эфиром бром- или хлоруксусных кислот проводилось ранее описанным методом с помощью гидрида лития в абсолютном толуоле [4]. При этом было установлено, что замена бромуксусного эфира хлоруксусным незначительно отражается на выходе алкилмалонового эфира; в отличие от предыдущих опытов, была установлена достаточность шестичасового нагревания. Трикарбоновые кислоты, которые выделялись омылением соответствующих этиловых эфиров, в обычных условиях устойчивы и выделяют углекислый газ при нагревании до 160—165°; *n*-алкоксибензилянтарные кислоты получают в виде густых масел и медленно кристаллизуются после добавления бензола. Перекристаллизация проводилась из смеси бензола и петролейного эфира или из 50%-ного

этилового спирта. Часть этих кислот ранее была получена восстановлением *n*-алкоксибензилиденянтраных кислот, которые, в свою очередь, синтезировались взаимодействием диметилового эфира янтарной кислоты и соответствующих *n*-алкоксибензальдегидов [5], но с более низкими выходами. Ангидриды *n*-алкоксибензилянтарных кислот в большинстве являются кристаллическими веществами. Сукцинамовые кислоты были получены как в среде водного аммиака, так и взаимодействием эфирного раствора сухого аммиака и ангидридов соответствующих кислот.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1, 2, 3, 4, а данные фармакологических испытаний — в таблице 5.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M_{RD}		Анализ в %			
						вычис- лено	найдено	C		H	
CH ₃	57,0	186—190/0,5*	C ₁₁ H ₂₀ O ₇	1,4190	1,1325	92,992	93,692	62,3	62,19	7,1	7,2
C ₂ H ₅	76,0	210—215/0,5	C ₂₁ H ₃₀ O ₇	1,4892	1,0961	102,182	103,904	63,95	64,11	7,63	7,82
изо-C ₃ H ₇	80,0	204—207/1	C ₂₁ H ₃₀ O ₇	1,4886	1,0990	102,182	102,821	63,95	63,81	7,63	7,53
C ₄ H ₉	31,1	205—212/1	C ₂₂ H ₃₂ O ₇	1,4886	1,0768	106,8	109,298	64,7	65,93	7,74	7,77
изо-C ₄ H ₉	79,0	200—210/0,5	C ₂₂ H ₃₂ O ₇	1,4862	1,0909	106,8	107,451	64,7	65,96	7,84	7,85
C ₅ H ₁₁	52,3	214—218/0,5	C ₂₃ H ₃₄ O ₇	1,4876	1,1670	111,418	104,273	65,4	67,54	8,05	7,98
изо-C ₅ H ₁₁	73,0	215—225/0,5	C ₂₃ H ₃₄ O ₇	1,4868	1,0883	111,418	111,623	65,4	65,48	8,05	7,74

* По литературным данным [7] т. кип. = 166—9°/0,2.

Элементарный анализ полученных соединений проведен Мегроян[™] и Тонакян.

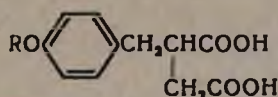
Исследовалась противосудорожная активность *n*-алкоксибензилсукцинимидов на белых мышах весом 24—28 г.

Использовались широко применяемые методы: максимальный электрошок и судороги, вызываемые никотином, ареколином и коразолом. Максимальный электрошок вызывался пропусканием переменного тока через голову животного при помощи корнеальных электродов.

Никотин (основание) вводился внутривенно в дозе 100 мг/кг; ареколин (бромистоводородный) — подкожно в дозе 15 мг/кг; коразол — подкожно в дозе 80 мг/кг. Препараты вводились внутривенно в виде коллоидной взвеси (в 0,5% растворе в метилкарбоксилцеллюлозе) в дозе 200 мг/кг за 50—60 минут до введения судорожных препаратов или до нанесения электрического раздражения.

Судороги, вызываемые химическими агентами, оценивались по трехбалльной системе: 3 балла (+++) — сильные судороги, 2 балла (++) — судороги средней силы и 1 балл (+) — слабые судороги. Критерием противосудорожного эффекта по

Таблица 2



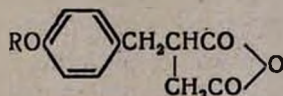
R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	А н а л и з в %			
				С		Н	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	91,2	105*	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	60,50	60,13	5,48	5,89
C ₃ H ₇	82,1	115**	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	62,59	63,10	6,77	6,76
изо-C ₃ H ₇	75,4	140	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	62,99	63,10	6,71	6,76
C ₄ H ₉	85,0	110***	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64,53	64,28	7,46	7,14
изо-C ₄ H ₉	78,2	142	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64,57	64,28	7,53	7,14
C ₅ H ₁₁	84,2	132—3	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65,61	65,56	7,54	7,48
изо-C ₅ H ₁₁	85,6	118	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65,18	65,56	7,96	7,48

* По литературным данным [7] т. пл. 98—101°.

** По литературным данным [5] т. пл. 118—120°.

*** По литературным данным [5] т. пл. 126—127°.

Таблица 3



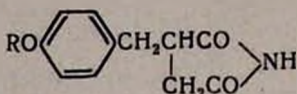
R	Выход в %	Т. пл. или кип. в °C/мм	Молекулярная формула
CH ₃	95,0	84*	C ₁₂ H ₁₂ O ₄
C ₃ H ₇	81,0	201—205/1	C ₁₄ H ₁₆ O ₄
изо-C ₃ H ₇	89,0	191—194/0,5	C ₁₄ H ₁₆ O ₄
C ₄ H ₉	80,0	81—82	C ₁₅ H ₁₈ O ₄
изо-C ₄ H ₉	98,0	62—63	C ₁₅ H ₁₈ O ₄
C ₅ H ₁₁	89,0	40—41	C ₁₆ H ₂₀ O ₄
изо-C ₅ H ₁₁	98,0	55—56	C ₁₆ H ₂₀ O ₄

* По литературным данным [7] т. пл. = 91—92°.

методике электршока считали отсутствие тонической экстензорной фазы припадка (0), +++ — у всех мышей выражена фаза экстензии, ++ — у части мышей клонические судороги, + — у большинства мышей клонические судороги. Всего было изучено 7 *п*-алкоксибензилсукцинимидов, а также для сравнительной оценки известные по литературным данным три препарата: *N*-метил- α -фенилсукцинимид (милонтин), α -фенилсукцинимид и α -бензилсукцинимид. Полученные данные приведены в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, *п*-алкоксибензилсукцинимиды не оказывают влияния на никотиновые и ареколиновые судороги. В отношении

Таблица 4



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	60,0	105	C ₁₃ H ₁₃ O ₃	65,67	65,79	6,04	5,93	6,17	6,40
C ₃ H ₇	75,0	106	C ₁₄ H ₁₇ O ₃	68,24	68,01	6,71	6,88	5,25	5,67
изо-C ₃ H ₇	72,0	87—89	C ₁₄ H ₁₇ O ₃	68,03	68,01	7,28	6,88	5,71	5,67
C ₄ H ₉	63,0	118	C ₁₅ H ₁₉ O ₃	69,09	68,96	7,04	7,3	5,38	5,36
изо-C ₄ H ₉	74,0	132	C ₁₅ H ₁₉ O ₃	69,54	68,96	7,28	7,3	5,17	5,36
C ₅ H ₁₁	79,0	112	C ₁₆ H ₂₁ O ₃	70,30	69,80	7,68	7,64	5,02	5,09
изо-C ₅ H ₁₁	67,0	125	C ₁₆ H ₂₁ O ₃	71,00	69,80	7,9	7,64	5,03	5,09

коразоловых судорог и, особенно, судорог, вызываемых электрическим током, препараты проявляют выраженную активность. Соединения с изопропокси- и амилоксирадикалами значительно ослабляют судороги, вызванные коразолом, однако по силе действия уступают милонтину.

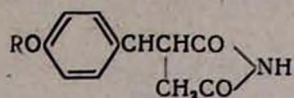
После введения препаратов судорожный припадок от электрического раздражения протекает не типично — фаза тонической экстензии, обычно преобладающая в картине такого припадка, у большинства животных отсутствовала, и припадок приобретал клонический характер. Соединения с изопропокси-, бутокси-, изобутокси- и изоамилоксирадикалами обладают выраженной активностью.

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир п-пропоксибензилмалоновой кислоты [6]. В колбу помещают 100 мл абсолютного толуола и 5,2 г (0,66 моля) измельченного гидрида лития. При непрерывном перемешивании к смеси добавляют в течение 1—1,5 часа 211 г (1,32 моля) малонового эфира, смешанного со 100 мл абсолютного толуола. Смесь слабо кипятят в течение 1,5—2 часов и к образовавшейся массе добавляют в течение 40—45 минут 121,7 г (0,66 моля) п-пропоксибензилхлорида, смешанного с 50 мл абсолютного толуола. Кипячение продолжают еще в течение шести часов, охлаждают, фильтруют, отгоняют толуол при пониженном давлении. Остаток промывают водой и экстрагируют эфиром. После сушки и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 186—196°/5 мм, выход 143,9 г (71%).

Диэтиловый эфир п-пропоксибензилкарбэтоксиметилмалоновой кислоты. Алкилирование п-пропоксибензилмалонового эфира этиловым эфиром бром- или хлоруксусной кислот проводилось также

Таблица 5



R	Электрощок	Коразол	Никотин	Ареколин
CH ₃	+	+	+	+
	+	+	+	+
C ₃ H ₇	+	+	+	+
	+	+	+	+
изо-C ₃ H ₇	+	+	+	+
			+	+
C ₄ H ₉	+	+	+	+
		+	+	+
изо-C ₄ H ₉	+	+	+	+
		+	+	+
C ₅ H ₁₁	+	+	+	+
	+		+	+
изо-C ₅ H ₁₁	+	+	+	+
		+	+	+
α -Фенил-N-метилсукцинимид (милонтин)	0	0	+	+
			+	+
α -Фенилсукцинимид	+	0	+	+
α -Бензилсукцинимид	0	+	+	+

в присутствии гидрида лития в толуоле. Из 143,9 г (0,47 моля) *n*-пропоксибензилмалонового эфира, 3,7 г (0,47 моля), гидрида лития и 73,4 г (0,60 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты было получено 130,9 г (76%) диэтилового эфира *n*-пропоксибензилкарбэтоксиметилмалоновой кислоты с т. кип. 210—215°/0,5 мм.

α -(*n*-Пропоксибензил)янтарная кислота. Смесь 25 г (0,62 моля) 10%-ного водно-спиртового раствора едкого натра и 74,9 г (0,19 моля) диэтилового эфира *n*-пропоксибензилкарбэтоксиметилмалоновой кислоты нагревают на кипящей водяной бане при непрерывном перемешивании в течение 6 часов. Отгоняют спирт, остаток разбавляют 100 мл воды и экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют соляной кислотой до pH=2—3. Выделившуюся кислоту экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток закристаллизовывается. Перекристаллизованная из бензола

n-пропоксibenзилкарбэтоксиметилмалоновая кислота плавится при 154—155°.

Полученную кислоту подвергают декарбоксилированию нагреванием при 155—160° в течение одного часа. К полученной вязкой жидкости добавляют бензол, который вызывает кристаллизацию *n*-пропоксibenзилянтарной кислоты. Перекристаллизация из смеси бензол-петролейный эфир дает продукт с т. пл. 115°. Выход 57,8 г (90%).

Ангидрид α -(*n*-пропоксibenзилянтарной) кислоты. Ангидрид *n*-пропоксibenзилянтарной кислоты и его гомологи были получены действием уксусного ангидрида, взятого из расчета двух молей ангидрида на 1 моль кислоты (см. таблицу 3).

α -(*n*-Пропоксibenзил)сукцинимид. В 50 мл колбе Вюрца смешивают при охлаждении 4,56 г (0,02 моля) ангидрида α -(*n*-пропоксibenзил)янтарной кислоты и 20 мл водного раствора аммиака ($d = 0,927$). Смесь оставляют стоять в течение двух часов при комнатной температуре, затем отгоняют воду и к концу реакции температуру доводят до 200—220°. После охлаждения продукт перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта. Выход 3,4 г (75%), т. пл. 106°.

α -(*n*-Пропоксibenзил)сукцинамовая кислота. К 1 г (0,004 моля) ангидрида α -(*n*-пропоксibenзил)янтарной кислоты приливают при непрерывном перемешивании и охлаждении проточной водой 30 мл эфирного раствора аммиака (титр 1,6). Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и высушивают на воздухе. Выход продукта с т. пл. 102° 0,8 г (75%).

α -(*n*-Пропоксibenзил)сукцинимид. *n*-Пропоксibenзилсукцинамовую кислоту подвергают циклизации нагреванием 0,8 г (0,003 моля) ее при 215° в течение 5—10 минут. После перекристаллизации полученного вещества из 50%-ного этилового спирта т. пл. 106°; выход 0,6 г (75%).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. Մի քանի α -(պ-ալկոքսիբենզիլ)սուկցինիմիդներ

Հ. Լ. Մեջոյան, Ս. Ա. Ավետիսյան և Ն. Ե. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

α -(պ-Ալկոքսիբենզիլ)սաթաթթուներ սինթեզելու նպատակով իրադրծել ենք մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի ակիրում պ-ալկոքսիբենզիլքլորիդներով իսկ հետո պ-ալկոքսիբենզիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների ակիրում,

քլոր- կամ բրոմ քաղախաթթվի էթիլէսթերով, լիթիումի հիդրօքսի ներկալու-
թյամբ:

Ալկօքսիբենզիլկարբէթօքսիմէթիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների
սապոնացումով ստացվել են համապատասխան եռհիմն թթուներ, որոնց դե-
կարօքսիլումով իրագործվել է α-(ալկօքսիբենզիլ)սաթաթթուների ստա-
ցումը:

Ինչպես α-(ալկօքսիբենզիլ)սաթաթթուների և ամոնիումի հիդրօքսիդի
փոխադեցության ճանապարհով, այնպես էլ α-(ալկօքսիբենզիլ)սուկցինա-
մալին թթուների տաքացումով սինթեզվել են α-(ալկօքսիբենզիլ)սուկցի-
նիմիդները:

Ստացված միացութիւնների ֆարմակոլոգիական հետազոտութիւնները
ցույց տվեցին, որ նշված միացութիւնները օժտված են հակացնցումալին
ազդեցությամբ կորազոլի և էլեկտրական գրգռիչի միջոցով առաջացվող
ցնցումների դեպքում:

α-(ալկօքսիբենզիլ)սուկցինամաթթուները դուրկ են հակացնցումալին
ակտիվութիւնից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Davidson, C. Lombroso, Med., 251, 853, 897 (1954). [C. A., 49, 4151g (1955)].
2. А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиан, Н. Е. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 385 (1963).
3. J. Narusawa, S. Shibata, H. Jamada, Nippon Yakurigaku Zasshi, 53, 173 (1957). [C. A., 52, 6606f (1958)]; S. Matsuda, H. Matsuda, Японский патент 2923 (60). [C. A., 54, 24557 (1960)].
4. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 371 (1962).
5. Н. А. Бабиан, В. А. Мнацаканян, Р. А. Арутюнян, О. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 549 (1964).
6. В. В. Довлатян, Канд. дисс., г. Ереван, 1953 г., стр. 72.
7. A. L. J. Buckle, A. McGookin, A. Robertson, J. Chem. Soc., 1954, 3981—8.

Ընդեանճուր և ֆիզիկական բիմիա

- Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Սահակյան — *Բերելիումի, մագնեզիումի և բարիումի օքսիդների ազդեցությունը հալված սպաղինների էլեկտրահաղորդականության վրա* 643
- Ա. Վ. Մուշեղյան, Վ. Տ. Ալեքսանյան, Շ. Հ. Բաղանյան — *Բուտատարիենի ատոմական սպեկտրի անայիզը* 650
- Դ. Ա. Զուխարյան, Յու. Կ. Կաբայան, Ն. Ֆ. Նոսկովա, Լ. Դ. Մելքոնյան — *Պուրեացեալիենների էլեահաղորդչային հատկությունների ուսումնասիրություն* 656

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

- Վ. Մ. Խառայան, Ա. Գ. Դաբակյան — *Հիդրոսուբեանաթթվի փոխազդեցությունը պերոքենատ-իոնի հետ* 662
- Ն. Ն. Հովսեփյան, Ա. Ն. Պողոսյան, Ս. Վ. Վարդանյան — *Թիոմիդանյութի հետ ունեցող և մոլեբաղնի բեակցիանների սպեկտրաֆոտոմետրիկ հետազոտություն* 666

Օրգանական բիմիա

- Մ. Հ. Իճեկյան, Ժ. Գ. Գեգեկյան, Ա. Թ. Բաբայան — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում* XLVIII. *Զորբորդային հիդրագինիումային աղերի վերախմբավորման մասին* 674
- Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Յ. Թահմազյան, Գ. Թ. Բաբայան — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում* XLIX. *Դիէնային սինթեզի տիպի ներմուծեւումային ուսուցիչ ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման ժամանակ* 678
- Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Յ. Թահմազյան, Գ. Թ. Բաբայան — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում* L. *Ամոնիում-իլիդի դոյացում ածխածին — ածխածին կապի խզմամբ* 685
- Մ. Հ. Իճեկյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ռ. Հ. Այվազովա, Ռ. Հ. Խաչատրյան, Ա. Թ. Բաբայան — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում* LI. *Բուտին-2-ի կամ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբերի հետ մեկտեղ ա-տեղակալված ալլիլային խումբ պտրունակող չորբորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումը* 693
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեմյան, Ռ. Վ. Թոքմաջյան — *Վինիլացետիլենի քիմիան* LXI. *Պարաֆորմալդեհիդի փոխազդեցությունը երբորդային ալեատիլենային գլիկոլների հետ ծծմբական թթվի ներկայությամբ* 702
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեմյան, Ռ. Վ. Թոքմաջյան — *Վինիլացետիլենի քիմիան* LXV. *Սիմառիկ և ոչսիմառիկ ալեատիլենային գլիկոլների դեհիդրատացումը համապատասխան վինիլացետիլենային սպիրտների և դիէնային ածխաջրածինների ծծմբական թթվի օգնությամբ* 711
- Հ. Լ. Մճոյան, Է. Ռ. Բաղդասարյան — *Հետազոտություններ ալեակալված քացալաթթուների ածանցյալների բնագավառում* XXV. *α-Ալիօքսիդիֆենիլքացալաթթուների գիալկիլամինապրոպիլային էսթերներ* 716
- Հ. Լ. Մճոյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Ն. Ն. Հակոբյան — *Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագավառում* XXVIII. *Մի քանի α-(պալիօքսիբենզիլ)սուկցինիմիդներ* 722

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>К. А. Костянян, К. С. Саакян</i> — Влияние окислов бериллия, магния и бария на электропроводность расплавленных стекол	643
<i>А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян, Ш. О. Баданян</i> — Анализ колебательного спектра бутатриена	650
<i>Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Н. Ф. Носкова, Л. Г. Мелконян</i> — Исследование полупроводниковых свойств полиацетиленов	656

Неорганическая и аналитическая химия

<i>В. М. Тараян, А. Г. Гайбалян</i> — Взаимодействие гидрорубеановой кислоты с перренат-ионом	662
<i>Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, С. В. Вартамян</i> — Спектрофотометрическое исследование реакций ренния и молибдена с тиомочевинной	668

Органическая химия

<i>М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XLVIII. О перегруппировке четвертичных гидразиниевых солей	674
<i>А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XLIX. Внутримолекулярная реакция типа диенового синтеза при воднощелочном расщеплении аммониевых солей	678
<i>А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. L. Образование аммоний-ирида через разрыв углерод-углеродной связи	685
<i>М. Г. Инджикян, Г. Т. Мартиросян, Р. А. Айвазова, Р. А. Хачатрян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LI. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих α -замещенную аллильную группу наряду с бутин-2-ильной или 3-хлорбутен-2-ильной	693
<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян</i> — Химия винилацетилена. LXI. Взаимодействие параформальдегида с третичными ацетиленовыми гликолями в присутствии серной кислоты	702
<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян</i> — Химия винилацетилена. LXV. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей в соответствующие винилацетиленовые спирты и диениновые углеводороды с помощью серной кислоты	711
<i>О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян</i> — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. XXV. Диалкиламинопропиловые эфиры α -алкоксифенилуксусных кислот	716
<i>О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Н. Е. Акопян</i> — Исследования в области производных двухосновных карбоновых кислот. XXVIII. Некоторые α -(п-алкоксибензил)сукцинимиды	722

