

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալլուջյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*պատ. Խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. И. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: *А. А. Давтян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

УДК 541.24+547.269.1+678.763.2

Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян и Р. А. Карапетян

Зависимость величины относительного расхода меркаптана (V) от степени конверсии хлоропрена (X) для нормальных меркаптанов до C_{12} можно описать уравнением:

$$V = 4,12 A^{5-n} X^{-0,078} [A + 0,4 - 0,1(5-n)]^{5-n} X^2 + 0,0006 (A+1)^{5-n} X^3,$$

Для получения растворимого и почти постоянного молекулярного веса полихлоропрена (при доведении процесса до 98% конверсии) могут быть применены нормальные меркаптаны C_9-C_{12} и их смеси с начальной концентрацией в эмульсии не ниже 0,25% по весу мономера. В случае применения третичных меркаптанов эта концентрация должна быть примерно в 2—2,5 раза больше. При этом по всему ходу полимеризации средние молекулярные веса полученных полимеров примерно в 2 раза больше, чем в случае применения соответствующих первичных меркаптанов. Установлено, что до исчезновения капель мономера на одну молекулу полимера расходуется менее одной молекулы меркаптана, а после исчезновения капель это число растет до 3—4.

При эмульсионной полимеризации диенов меркаптаны обычно применяются для регулирования молекулярно-вещного состава полимера по механизму передачи цепи [1—4]. Однако, в эмульсионных системах меркаптаны выполняют и другие функции: они являются активаторами [2, 3], могут обрывать цепь [3], окисляться персульфатом калия (инициатором), образуя алкилсульфиды [5], реагировать с мономером [5] и полимерными молекулами по месту двойных связей [4, 6]. Меркаптаны играют также роль химических пластификаторов [1, 2]. Меркаптаны ниже C_7 являются ингибиторами [2]. Следовательно, при эмульсионной полимеризации заданный в систему меркаптан расходуется не только на реакции передачи и обрыва цепи, но и на многие вторичные реакции. Поэтому для обеспечения необходимой стандартности и хорошего качества каучука на практике часто реакция полимеризации обрывается при конверсии

70—75% [2], что приводит к большим затруднениям технологического характера.

Меркаптаны используются также для регулирования молекулярно-весового состава полихлоропреновых каучуков, однако, в литературе имеются весьма скудные данные о кинетике и механизме регулирования молекулярного веса полихлоропрена меркаптанами. Мортон и Пиirma [7] обнаружили, что расход третичного додецилмеркаптана (ТДМ) происходит очень медленно, по сравнению с расходом хлоропрена, и не зависит от скорости полимеризации и температуры (полимеризация проводилась в атмосфере воздуха). Фарланд и Парисер [8] показали, что в ряду первичных меркаптанов C_5 — C_{12} скорость расхода меркаптана не зависит от длины цепи его молекулы; помимо этого, все первичные меркаптаны расходуются приблизительно с такой же относительной скоростью, что и хлоропрен. Равные молярные концентрации различных первичных меркаптанов при определенной конверсии привели к образованию полихлоропренов с аналогичной характеристической вязкостью (эмульсионная полимеризация проводилась до 70% конверсии в атмосфере азота).

С целью установления основных закономерностей рационального выбора меркаптанов и их дозировки для регулирования молекулярно-весового состава полихлоропрена нами была изучена кинетика расхода ряда меркаптанов и их влияние на молекулярно-весовой состав полимера по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена, вплоть до 95—98% конверсии.

Экспериментальная часть

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при 40°C в атмосфере воздуха. В качестве инициаторов были применены персульфат калия и динитрил азоизомасляной кислоты, в качестве регулятора—первичные меркаптаны C_5 — C_9 , C_{12} и третичные C_9 , C_{12} . Меркаптаны вносились в систему в начале процесса полимеризации. Эмульгатором служил СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти). Концентрация непрореагировавшего меркаптана определялась методом амперометрического титрования [9]. Пробы из разных глубин стабилизировались 2,4,6-три-трет.-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст. Определялись средние молекулярные веса проб полимера: вязкостный $\bar{M}_v$, весовой $\bar{M}_w$ —светорассеянием и числовой $\bar{M}_n$ —расчетным путем. Кривые молекулярно-весового распределения снимались методом турбидиметрического титрования бензольных растворов проб полимера метанолом [10].

Некоторые результаты измерений приведены на рисунках 1—6 и в таблице 1.

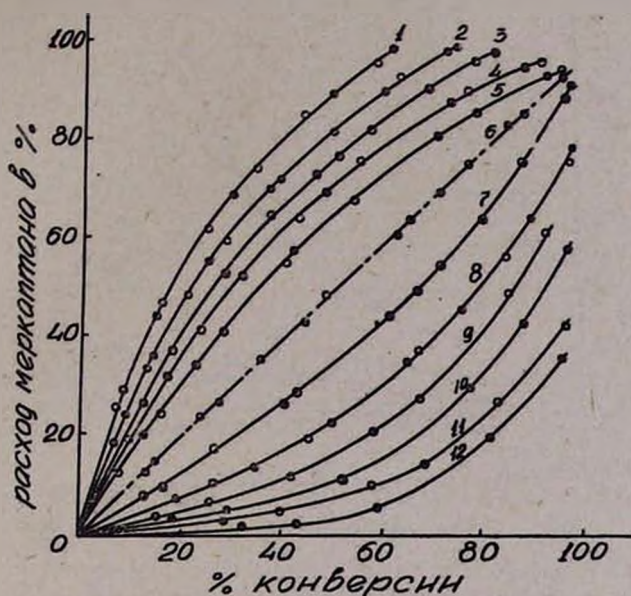


Рис. 1. Кинетические кривые расхода первичных и третичных меркаптанов в зависимости от степени конверсии хлоропрена: ● — при инициаторе $K_2S_2O_8$; ○ — при динитриле азоизомасляной кислоты; 1 — расход $n-C_5H_{11}SH$; 2 — $n-C_6H_{13}SH$; 3 — $n-C_7H_{15}SH$; 4 — $n-C_8H_{17}SH$; 5 — $n-C_9H_{19}SH$; 6 — смесь меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 — эквивалентно $C_{10}H_{21}SH$; 7 — смесь C_9-C_{12} со средним молекулярным весом 190 — эквивалентно $C_{11}H_{23}SH$; 8 — расход $n-C_{12}H_{25}SH$; 10 — *трет*- $C_8H_{19}SH$, 9 и 11 — при динитриле азоизомасляной кислоты; 12 — *трет*- $C_{11}H_{23}SH$.

Из кривых рисунка 1 видно, что по всему ходу полимеризации хлоропрена относительные скорости расхода первичных меркаптанов и смеси C_7-C_{11} не зависят от природы применяемого инициатора. Расход третичных (C_9 , C_{12}) меркаптанов при динитриле азоизомасляной кислоты — на 15% больше. По мере увеличения молекулярного веса меркаптана скорость его расхода закономерно уменьшается. Первичные меркаптаны ниже C_9 в основном (более чем на 80%) расходуются до 60% конверсии (т. е. до исчезновения капель мономера [11]), поэтому они не могут регулировать процесс при глубоких стадиях, если заданы в систему в начале процесса. Меркаптаны выше C_{10} с большой скоростью расходуются после исчезновения мономерной фазы. Анализ кривых показывает, что равномерный расход можно получить у первичного меркаптана C_{10} . Из-за неимения его указанное предположение нами было проверено на смеси C_7-C_{11} , со средним молекулярным весом 170 (мол. вес $C_{10}H_{21}SH$ 174); оно полностью оправдалось (рис. 1, кривая 6).

Для первичных меркаптанов до C_{12} зависимость относительного расхода меркаптана (y) от степени конверсии хлоропрена (x) при дан-

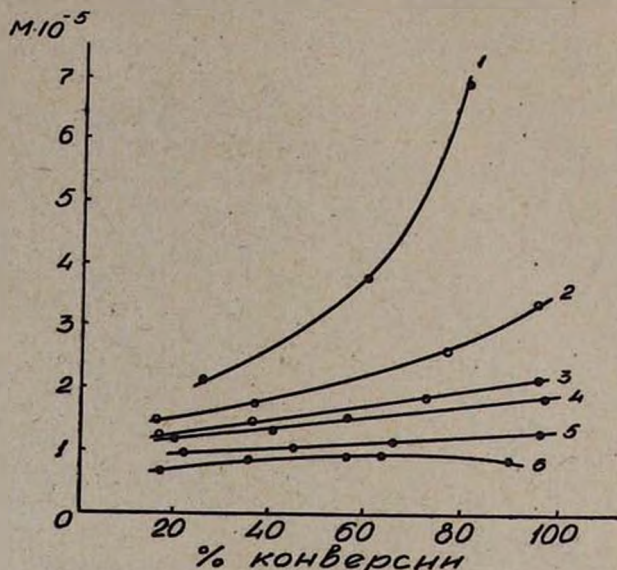


Рис. 2. Кривые зависимости среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации меркаптана $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$ — 1, 4, 5, 6 при концентрациях 0,3; 0,4; 0,6 и 0,8% и смеси нормальных меркаптанов $\text{C}_7\text{—C}_{11}$ со средним молекулярным весом 170 — 2, 3 при 0,3 и 0,35%; инициатор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

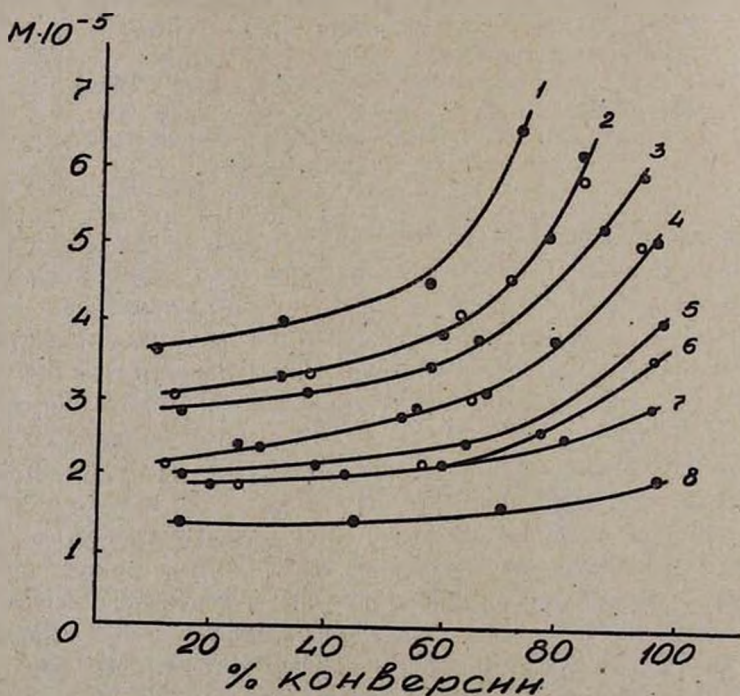


Рис. 3. Кривые зависимости среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации $\text{трет-C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$ 1—0,4; 2—0,6; 3—0,7; 4—0,8; 5—0,9; 7—1; 8—1,3% при инициаторах $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — ● и динитриле азонизомасляной кислоты — ○ 2—0,4; 3—0,6 и 6—0,8%.

ных условиях проведения процесса полимеризации можно описать уравнением:

$$Y = 4,12 A^{5-n} x - 0,078 [A + 0,4 - 0,1 (5 - n)]^{5-n} x^2 + 0,0006 (A + 1)^{5-n} x^3. \quad (1)$$

Здесь $A = 1,3$; n — число углеродных атомов в молекуле n -меркаптана.

Из рисунков 2 и 3 видно, что для получения растворимого полихлоропрена (по всем этапам полимеризации до 95—98% конверсии) n -мер-

Таблица 1

Зависимость среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и концентрации задаваемого в эмульсионную систему додецилмеркаптана

C*	Конверсия в %	Расход RSH в г	Средний мол. вес $\times 10^{-3}$			Отношение	
			$\overline{M}_n$	$\overline{M}_v$	$\overline{M}_w$	N_{RSH}^{**}/N_n^{***}	$\overline{M}_w/\overline{M}_v$
I при <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ SH							
4	20	0,24	98,1	122	138	0,60	1,4
	35	0,52	102	130	151	0,76	1,5
	65	1,04	116	150	196	1,13	1,68
	95	3,08	128	181	285	2,08	1,9
6	25	0,48	79,0	108	123	0,77	1,35
	45	1,14	92,1	116	132	1,18	1,45
	65	2,1	96,0	127	145	1,49	1,52
	95	4,6	98,8	130	156	2,50	1,6
8	15	0,36	58,5	65,5	70,2	0,72	1,3
	35	1,04	64,5	82,5	88,1	0,98	1,3
	65	2,8	69,4	97,5	114	1,50	1,6
	88	5,36	71,3	87,8	104	2,18	1,3
II при <i>трет</i> -C ₁₂ H ₂₅ SH (ТДМ)							
7	15	0,08	152	280	331	0,4	2,17
	35	0,10	168	314	432	0,45	2,57
	60	0,35	185	348	465	0,5	2,51
	92	2,17	275	592	770	3,3	2,8
10	20	0,12	157	200	210	0,46	1,40
	45	0,22	166	209	240	0,40	1,46
	65	0,7	170	222	248	0,92	1,45
	80	2,2	179	245	299	2,5	1,61
13	98	3,9	193	305	370	3,8	1,9
	15	0,14	132	145	152	0,63	1,15
	45	0,28	137	152	165	0,44	1,20
	70	1,17	148	165	182	1,35	1,23
	98	3,9	171	205	236	3,25	1,38

C* — начальная концентрация меркаптана в г на 1000 г хлоропрена, N_{RSH}^{**} — число молей израсходованного меркаптана, N_n^{***} — среднестатистическое число молей полученного полимера.

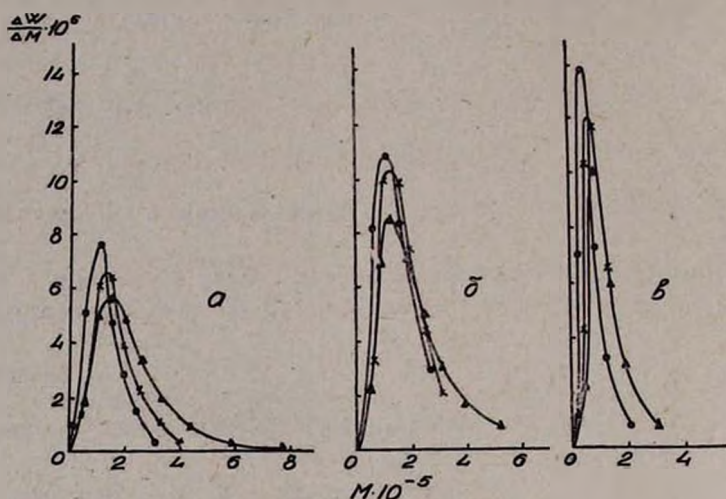
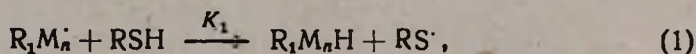
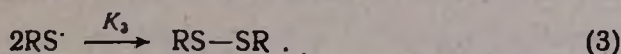


Рис. 4. Зависимость молекулярно-вещного состава полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации *n*-додецилмеркаптана (НДМ) (инициатор $K_2S_2O_8$). а — НДМ 0,4% по весу хлоропрена, при конверсиях: ○ — 20, X — 55; ▲ — 95%. б — НДМ 0,6% при конверсиях: ○ — 25; X — 45; ▲ — 95%. в — 0,8% при конверсиях: ○ — 36, X — 56; ▲ — 88%.

каптан C_{12} и смеси C_7 — C_{11} со средним молекулярным весом 170, C_9 — C_{12} со средним молекулярным весом 190 должны иметь начальную концентрацию соответственно не ниже 0,35, 0,25 и 0,30% по весу мономера. В случае применения третичных меркаптанов их начальные концентрации, по сравнению с соответствующими нормальными, должны быть примерно в 2—2,5 раза больше. Несмотря на это, средние молекулярные веса полученных полимеров значительно ($\sim$ в 2 раза) больше, чем в случае применения соответствующих первичных меркаптанов. Это свидетельствует о том, что значительная часть третичного меркаптана расходуется на вторичные реакции.

Из данных таблицы 1 видно, что до исчезновения каплей мономера на одну молекулу полимера расходуется менее одной (от 0,5 до 0,8) молекулы RSH (вернее групп RS), а после исчезновения каплей это число быстро растет до 2,5—3 (в среднем). Это свидетельствует о том, что на глубоких стадиях полимеризации с одной молекулой полимера соединяется значительно больше RS групп, чем 3. Несмотря на это, после 60% конверсии начинается крутой подъем среднего молекулярного веса полимера. Можно полагать, что в период миграции мономера и меркаптана из мономерной фазы (капли) в адсорбционный слой (в зону реакции) протекают следующие реакции:





При этом $K_1 = K_2 + K_3$. С уменьшением молекулярного веса меркаптана K_3 уменьшается, стремясь к нулю. Для нормальных меркаптанов до C_{12} , K_1 и K_2 , по всей вероятности, должны быть значительно больше, чем для соответствующих третичных.

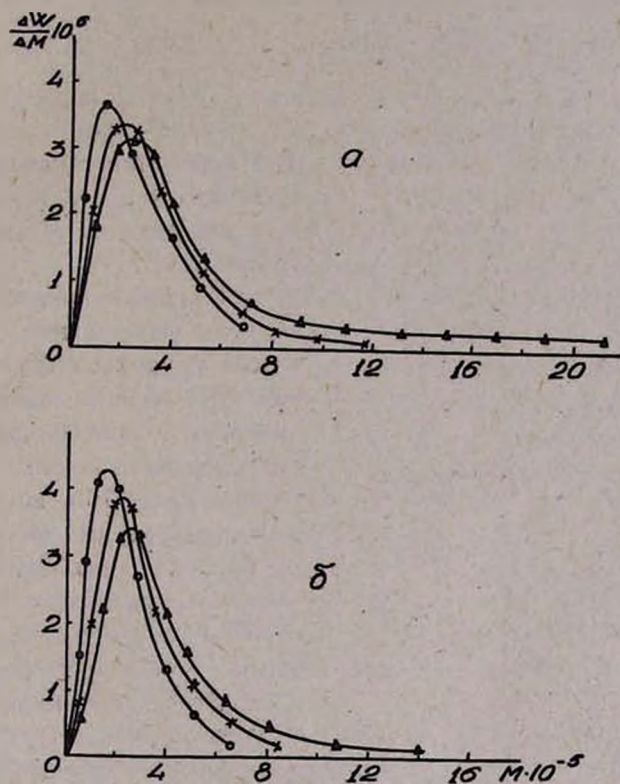


Рис. 5. Зависимость молекулярно-весового состава полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации третичного додецилмеркаптана ТДМ (инициатор $K_2S_2O_8$). а) ТДМ — 0,7% по весу хлоропрена, при конверсиях: $\circ$ — 15; $\times$ — 45; $\blacktriangle$ — 98%. б) ТДМ — 0,9% по весу хлоропрена, при конверсиях: $\circ$ — 36; $\times$ — 56; $\blacktriangle$ — 88%.

После исчезновения капель мономера весь непрореагировавший мономер, меркаптан (выше C_9) и образовавшийся дисульфид находятся в полимерно-мономерных частицах. Следовательно, как рост, так и передача цепи, протекающие в адсорбционном слое частицы, будут уже лимитироваться скоростью миграции мономера и меркаптана из полимерно-мономерных частиц в зону реакции, что будет сильно замедлено из-за сил набухания (контракционного или энтропийного характера) и внутричастичной вязкости. На этом этапе полимеризации на поверхности частицы реакции (1) и (2) будут продолжаться со значительно меньшей скоростью, что приведет к быстрому росту молекулярного веса полимера.

Внутри же частицы начинается реакция взаимодействия меркаптана с молекулами полимера (возможно, и мономера) по месту двойных связей (4):

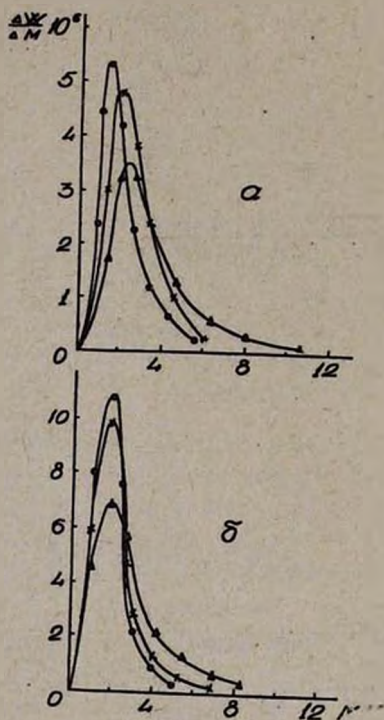
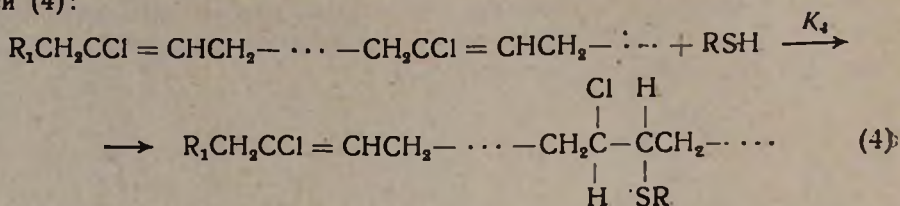


Рис. 6. Зависимость молекулярно-вещного состава полихлоропрена от степени конверсии (инициатор $K_2S_2O_8$): а) начальная концентрация третичного додецилмеркаптана 1,3% по весу мономера, при конверсиях: $\circ$ — 15; $\times$ — 45; $\blacktriangle$ — 98%; б) начальная концентрация смеси нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170, 0,30% по весу мономера, при конверсиях: $\circ$ — 35; $\times$ — 72; $\blacktriangle$ — 98%.

С увеличением молекулярного веса меркаптана (начиная от C_6 для третичных и C_9 — для нормальных) скорость реакции (4), по-видимому, увеличится.

Из кривых рисунков 4—6 видно, что с увеличением степени конверсии и уменьшением концентрации RSH вполне закономерно увеличиваются молекулярный вес и полидисперсность полимера: При конверсиях выше 70% появляется высокомолекулярный «хвост», особенно, при третичных меркаптанах.

Смесь нормальных меркаптанов C_7-C_{11} со средним молекулярным весом 170 по ходу полимеризации расходуется с постоянной относительной скоростью (рис. 1, кривая б), а выделенные при различных степенях конверсии полимеры имеют почти одинаковые молекулярные веса (рис. 2, кр. 3) и молекулярно-весовые составы (рис. 6, б). Даже при 98% конверсии появление высокомолекулярного «хвоста» не наблюдается.

Из данных исследования следует, что соответствующим подбором состава и концентрации задаваемых в эмульсионную систему смесей меркаптанов в значительных пределах можно регулировать как

средний молекулярный вес, так и молекулярно-весовой состав полихлоропрена на всех этапах полимеризации, вплоть до 98% конверсии.

ՆԱԻՐԻՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ ՄԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐՈՎ

Լ. Գ. Մելրոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ռ. Ս. Կառապետյան

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Ուսումնասիրված է C_5 — C_{12} մերկապտանների ծախսի կինետիկան և նրանց ազդեցությունը պոլիբրոմապրենի մոլեկուլային-կշռային կազմի վրա: Ցույց է տրված, որ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ 9-ից պակաս ածխածնի ատոմ պարունակող նորմալ կառուցվածքով մերկապտանները հիմնականում ծախսվում են մինչև մոնոմերի 60% կոնվերսիան և ի վիճակի չեն կարգավորել պրոցեսը նշված կոնվերսիայից հետո: C_9 -ից բարձր մերկապտանները, C_7 -ից բարձր երրորդայինները և նրանց խառնուրդները պոլիմերման ընթացքում ծախսվում են ավելի համաչափ և կարող են կարգավորել պոլիմերի մոլեկուլային կազմը մինչև 98% կոնվերսիան:

Հաստատուն մոլեկուլային կշռով լուծելի պոլիմեր ստանալու համար կարելի է գործադրել C_9 — C_{12} մերկապտաններ և նրանց խառնուրդները էմուլսիայում, ըստ մոնոմերի ոչ պակաս 0,2% նախնական կոնցենտրացիայով: Երրորդային մերկապտանների դեպքում այդ կոնցենտրացիան 0,5%-ից պակաս չպետք է լինի, Չնայած դրան, այդ դեպքում ստացվում է ավելի բարձր մոլեկուլային կշռով պոլիմեր:

էմուլսիոն սիստեմին տրվող մերկապտանի կոնցենտրացիայի փոքրացմանը և կոնվերսիայի աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց օրինաչափ կերպով մեծանում է պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը և պոլիդիսպերսությունը: Մերկապտանային խառնուրդ օգտագործելիս ստացվում են ավելի ցածր պոլիդիսպերսության պոլիմերներ:

Հետազոտությունների տվյալներից բխում է, որ էմուլսիոն սիստեմի մեջ տրվող մերկապտանների խառնուրդի կազմի և կոնցենտրացիայի համապատասխան ընտրության միջոցով կարելի է բավականաչափ մեծ տիրույթում կարգավորել սինթեզվող պոլիբրոմապրենի մոլեկուլային կշռային կազմը՝ ընդհուպ մինչև մոնոմերի 98% կոնվերսիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937); Mayo, Ibid., 65, 2324 (1943); W. E. Mochel, Nichols, Mighton, Ibid., 70, 2185 (1948).
2. Умбл. Синтетический каучук, Госхимиздат, Ленинград, 1957 г., стр. 221—241, 580—589.
3. T. M. Kolthoff, W. J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947); W. J. Dale, J. K. Miller, J. Pol. Sci., 5, 669 (1950).
4. W. E. Mochel, J. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 4, 1426 (1949).
5. J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 5118 (1951); 74, 4419 (1952).
6. G. E. Mayer, W. E. Gibbs, F. S. Naples, R. M. Pierrson, W. H. Soltman, R. W. Schrack, J. B. Tewkslury, G. S. Trick, Rubber World, 136, 529, 695 (1957); см. также Химия и технология полимеров, Сб. переводов, № 3. 1958 г., стр. 47.

7. *M. Morton, J. Pilrma*, J. Pol. Sci., 19, 563 (1956).
8. *J. W. McFarland, R. Pariser*, J. Appl. Pol. Sci., 7, 675 (1963).
9. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунятыц*, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
10. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1965).
11. *W. D. Harkins*, J. Chem. Phys., 13, 381 (1945); 14, 47 (1946); 15, 209, 763 (1947); J. Am. Chem. Soc., 68, 221 (1946); 69, 1428 (1947); J. Pol. Sci., 5, 217 (1950).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.432+543.847

Колориметрический метод определения фосфора в фосфорорганических соединениях

А. И. Лебедева, И. В. Новожилова и Н. А. Аксёнова

Микроопределение фосфора в фосфорорганических соединениях, в том числе и в полимерных материалах, производится путем сожжения испытуемых образцов в колбе, наполненной кислородом, с последующим колориметрическим окончанием. Ошибка не превышает $\pm 0,3\%$.

В настоящее время колориметрическое и спектрофотометрическое определение фосфора в самых различных неорганических и органических материалах является весьма распространенным [1—5]. При выборе наиболее простого, надежного и быстрого способа определения фосфора в фосфорорганических соединениях, в том числе и в полимерах, мы остановились на сожжении анализируемых веществ в колбе, наполненной кислородом [6], с последующим колориметрическим определением содержания фосфора в виде синего фосфорномолибденового комплекса. В качестве восстанавливающего агента применяли соль Мора [2, 4]. Количество фосфора в сополимерах диэтилфосфата метакриловой кислоты с метилметакрилатом вычисляли по составу исходного хлорсодержащего сополимера, а в полимерах 1, 2 и 3—по количеству азота, эквивалентного количеству фосфора. Результаты анализов приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Реагенты.

Молибденовокислый раствор. 100 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды и выливают в охлажденный раствор 250 мл конц. H_2SO_4 в 700 мл воды. Раствор разбавляют в мерной колбе до двух литров.

Раствор соли Мора. 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе на 100 мл. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Серная кислота (1:7). 125 мл конц. H_2SO_4 добавляют к 800 мл воды, охлаждают и разбавляют до 1 л в мерном цилиндре.

Стандартный раствор фосфата. 2,197 г KH_2PO_4 (высушенного при 105° до постоянного веса) растворяют в мерной колбе на 500 мл и доводят водой до метки. Раствор содержит 1 мг/мл фосфора.

Всю работу проводят с бидестиллатом.

Таблица

Вещество	Р, %		
	найдено	вычислено	разница
Трифенилфосфат (C ₆ H ₅) ₃ PO ₄	9,45 9,60	9,53	-0,08 +0,07
Диэтиловый эфир β-феноксиптилфосфиновой кислоты C ₆ H ₅ OCH ₂ CH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	11,92 12,00	12,00	-0,08 0,00
Фенилфосфиновая кислота C ₆ H ₅ PO(OH) ₂	19,43 19,63	19,59	-0,16 +0,04
Сополимеры диэтилфосфата метакриловой кислоты с метилметакрилатом			
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_1 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_4$	4,92 5,12	5,11	-0,19 +0,01
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_1 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_1$	7,69 7,80	7,61	+0,08 +0,19
Полимер 1*	4,98 4,84	4,95	+0,03 -0,11
Полимер 2*	5,96 5,83	6,03	-0,07 -0,20
Полимер 3*	9,59 9,77	9,86	-0,27 -0,09

* Элементарный состав полимеров — С, Н, О, N, Р.

Методика определения

Навеску вещества (3—5 мг), завернутую в беззольный фильтр, закрепляют платиновой проволокой, впаянной в пробку, и сжигают по Шёнигеру в колбе на 250 мл, наполненной кислородом. В качестве поглотительной жидкости применяют 8 мл H₂SO₄ (1:7). После поглощения продуктов сжигания содержимое колбы кипятят 10 минут. Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и добавляют туда же 20 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют стоять 5 минут для образования гетерополикислот. Затем добавляют 10 мл свежеприготовленного раствора соли Мора, доводят объем водой до метки, содержимое колбы интенсивно перемешивают и через 20—25 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭКН-57 в кювете 10 мм при 610 мμ. В качестве раствора сравнения используют бидистиллат. По калибровочной кривой находят количество

фосфора, отвечающего найденной экстинкции, после чего рассчитывают процентное содержание фосфора в пробе. Если интенсивность окраски испытуемого раствора слишком велика или слишком мала, измерение проводят в кюветах на 5 мм или на 20 мм. Результаты анализа вычисляют по калибровочной кривой, построенной для кюветы 10 мм, но полученный результат необходимо соответственно умножить или разделить на 2. Так же можно применять и другие кюветы.

Построение калибровочной кривой

Разбавлением стандартного раствора KH_2PO_4 в 20 раз получают раствор с содержанием фосфора 50 $\gamma/\text{мл}$. Градуированной пипеткой отмеряют 0; 0,5; 1; 2 и т. д. мл этого раствора и помещают последовательно в мерные колбы на 100 мл. К каждой пробе добавляют 8 мл H_2SO_4 (1:7), 20 мл раствора молибдата аммония и 10 мл раствора соли Мора, доводят объем водой до метки и проводят колориметрирование, как указано выше.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступило 3 VII 1965

ՖՈՍՖՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ՖՈՍՖՈՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԳՈՒՆԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա. Ի. ԼԵՔՏԵԼԱՆ, Ի. Վ. ՆՈՎԱԺԻՐՈՎԱԿ և Ն. Ա. ԱԿՍՅՈՆՈՎԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ֆոսֆորօրգանական միացություններում, այդ թվում և պոլիմերների մեջ, ֆոսֆորի որոշման միկրոեղանակ: Նյութի կշռանքը (3—5 մգ) այրում են 250 մլ ծավալ ունեցող թթվածնով լցված կոլբայի մեջ: Որպես կլանող լուծույթ օգտագործվել է 8 մլ նոսրացած (1:7) H_2SO_4 : Այրման պրոդուկտները կլանելուց հետո կոլբայի պարունակությունը եռացնում են 10 րոպե, լուծույթը սառելուց հետո քանակապես տեղափոխում 100 մլ ծավալ ունեցող չափիչ կոլբայի մեջ, ավելացնում 20 մլ ամոնիումի մոլիբդատի 5%-անոց լուծույթ, 5 րոպե մնալուց հետո ավելացնում 10 մլ Մորի աղի թարմ պատրաստած 10%-անոց լուծույթ և 20—25 րոպեից հետո որոշում ֆոսֆորը 10 մլ-անոց կլավետում, ՓՅԿՆ-57 տիպի գունաչափիչում, 610 մմ-ի պայմաններում: Որպես համեմատվող լուծույթ օգտագործել ենք կրկնաթոր ջուր: Ֆոսֆորի որոշման բացարձակ սխալը $\pm 0,3\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Rockstein, P. W. Herron, Anal. Chem., 23, 1500 (1951).
2. R. A. Chalmers, Analyst, 78, 32 (1953).
3. L. C. Mokrasch, Anal. Chem., 33, 432 (1961).

- 4 R. A. Chalmers, D. A. Thomson, *Anal. Chim. Acta*, 18, 575 (1958).
- 5 М. Хр. Кожухаров, *ЖАХ*, 17, 388 (1962).
- 6 R. Belcher, A. Macdonald, *Talanta*, 1, 185 (1958); L. E. Cohen, F. W. Czech, *Chemist Analyst*, 47, 86 (1958). K. D. Fletsher, B. C. Southworth, J. H. Hodecker, M. M. Tuckerman, *Anal. Chem.*, 30, 152 (1958); M. Corner, *Analyst*, 84, 41 (1959). R. Bennewitz, J. Tanzer, *Microchim. Acta*, 1959, 835. W. Mezz. *Microchim. Acta*, 1956, 456. W. J. Kirsten, M. E. Carlsson, *Microchem. J.*, 4, 3 (1960). S. J. Gedansky, J. E. Bowen, O. I. Milner, *Anal. Chem.*, 32, 1447 (1960). Н. Э. Гельман, Т. М. Шанина, *ЖАХ*, 17, 998 (1962). А. И. Лебедева, И. В. Новожилова, *Изв. АН АрмССР*, ХН, 15, 423 (1962). E. A. Weaver, *Analyst*, 88, 736 (1963).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.34+541.64+547.314.2

**Влияние некоторых факторов
 на активность катализатора Циглера
 при полимеризации ацетилена**

Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян и Н. Г. Карапетян

В сообщении приводятся данные по исследованию полимеризации ацетилена на катализаторе $\text{Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3\text{-TiCl}_4$ в растворе гептана при температурах от $+60^\circ$ до -75° . Показано, что при температуре $+20^\circ$ выход полимера, начиная с соотношения $\text{Al(изо-С}_4\text{Н}_9)_3/\text{TiCl}_4=3$ и до проверенного соотношения 7, остается практически постоянным. В интервале температур от $+60^\circ$ до -75° скорость полимеризации растет по мере снижения температуры. Катализатор, модифицированный добавлением аминов, увеличивает выход полимера вдвое. Высказано предположение, что лимитирующей стадией изучаемой реакции является относительно прочная адсорбция ацетилена на поверхности катализатора.

За последние годы значительно возрос интерес к полимерам ацетилена и его производных. Это обусловлено тем, что полиацетилены, как соединения с системой сопряженных связей, обладают повышенной электропроводностью, парамагнитными свойствами и высокой термостойкостью [1, 2]. Полиацетилены могут быть также использованы в смазочных материалах, в качестве наполнителей для пластиков и каучуков, в качестве адсорбентов [3].

После первых в этой области работ Натта [4, 5] опубликованы работы многих других исследователей [6—11]. Полимеризация ацетилена осуществлялась при помощи катализаторов—алюминий-алкилов с добавками четыреххлористого титана [4, 7], ацетилацетонатов титана или ванадия [2, 8], боргидрида натрия с галогенидом никеля [9] или его фосфорорганическим комплексом [10]. Наиболее детально полимеризация ацетилена и его производных исследована Ватсоном с сотрудниками [6]. В работе приведены оптимальные соотношения компонентов катализатора, влияние характера алкила и различных металл-алкилов на выход полиацетилена.

Целью настоящей работы явилось выяснение влияния на полимеризацию ацетилена некоторых факторов: температуры, времени реакции, соотношения компонентов катализатора, электронодонорных добавок (амины).

Экспериментальная часть*

Очистка исходных компонентов. Очистка ацетиленов производилась насыщенным раствором $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной H_2SO_4 и щелочным раствором пирогаллола, после чего ацетилен высушивался твердым едким кали и ангидроном. В качестве растворителя применялся *n*-гептан, который очищался встряхиванием с концентрированной H_2SO_4 , затем последовательно промывался 20%-ным раствором NaOH и дистиллированной водой. После сушки над хлористым кальцием и металлическим натрием гептан кипятили и перегоняли над натрием в атмосфере аргона. Катализатор во всех опытах состоял из двух компонентов—триизобутилалюминия и четыреххлористого титана, используемых в виде разбавленных растворов в гептане.

Исходная концентрация $Al(изо-C_4H_9)_3$ —0,38 г/мл, $TiCl_4$ —0,08 г/мл. Перед каждой серией опытов концентрацию $Al(изо-C_4H_9)_3$ определяли по методике, предложенной Циглером [11].

Полимеризацию проводили в стеклянном трехтубусном реакторе. Скорость подачи ацетиленов составляла 35—40 мл/мин.

Методика проведения опыта. Реактор в течение 10—15 минут продували аргоном и, не прекращая пропускания аргона, шприцем вводили отмеренные количества триизобутилалюминия и четыреххлористого титана. Затем добавляли 70 мл растворителя, включали мешалку и, спустя 3—4 минуты, начинали подачу ацетиленов. В опытах с добавками аминов растворы последних вносили после смешения $Al(изо-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$. Катализатор готовили при той же температуре, при которой проводили опыт и использовали сразу же после приготовления. Продолжительность опыта—1 час.

По окончании опыта к реакционной массе добавляли 40—50 мл метанола, 7—10 мл 10%-ной соляной кислоты и интенсивно перемешивали 3—5 минут. Полимер, полученный в виде черного порошка, отфильтровывали, промывали метанолом, водой, а затем сушили в вакууме в течение 3—4 часов при 80—100°.

Обсуждение результатов

Ввиду отсутствия в литературе подробных данных по полимеризации ацетиленов, кроме вышеупомянутой работы [6], мы считали необходимым провести более систематическое изучение реакции полимеризации ацетиленов на циглеровских катализаторах и свойств полученных полимеров в их зависимости от условий полимеризации.

На рисунке 1 и в таблице 1 показан выход полиацетиленов при 20° в зависимости от молярного соотношения Al/Ti. Выход полимеров (рис. 2) рассчитывали на 1 г $TiCl_4$. Как видно из рисунка 1, с увеличением соотношения от 1:1 до 3:1 выход полимера растет от 1,4 до 3,0 г/г $TiCl_4$ и далее, до исследованного нами соотношения 7:1, остается практически

* В экспериментальной работе принимала участие В. Григорян.

постоянным. Полученные результаты отличаются от данных работы [6], где катализатор активен только в очень узком интервале соотношений

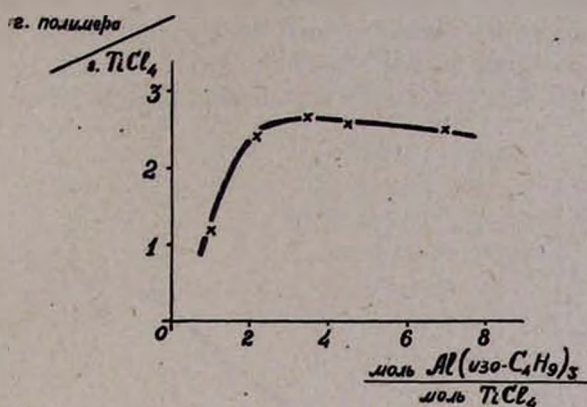


Рис. 1. Влияние молярного соотношения Al/Ti на выход полиацетилена при 20° в гептане.

Al/Ti, а именно, от 2,5 до 3,0 с резким спадом активности при больших и меньших соотношениях. Зависимость выхода полимера от температуры при соотношении Al/Ti, равном 3, показана на рисунке 2.

В широком интервале температур от +60° до -75° скорость полимеризации растет по мере снижения температуры, и, особенно резко, при температурах ниже -20°.

Таблица 1

Зависимость выхода полиацетилена от соотношения компонентов катализатора

TiCl_4 ммоль I	(изо-C ₄ H ₉) ₃ , ммоль II	Молярное соотноше- ние II/I	Выходы полимера, г
0,84	0,9	1,1	0,195
0,84	1,9	2,3	0,386
0,84	2,8	3,4	0,423
0,84	3,8	4,5	0,400
0,84	5,8	7,0	0,388

Условия реакции: температура +20°, растворитель — гептан, время реакции 1 час.

Так, если при +60° выход полиацетилена составлял 1,5 г/г TiCl_4 , то при -60° уже 7,0 г.

В процессе полимеризации ацетилена было замечено, что уже с первыми порциями ацетилена каталитический раствор и стенки реактора окрашиваются в темнофиолетовый цвет, в то время как получаемый полиацетилен имеет черный цвет.

Об образовании интенсивно окрашенных комплексов сообщается в ряде работ, в частности [12]. Это явление обычно объясняется возникновением координационных соединений со значительной деформацией электронного облака в координированных группах. Отсутствие подобного явления при полимеризации этилена навело на мысль, что адсорбция ацетилена сопровождается более глубокими изменениями поверхности катализатора.

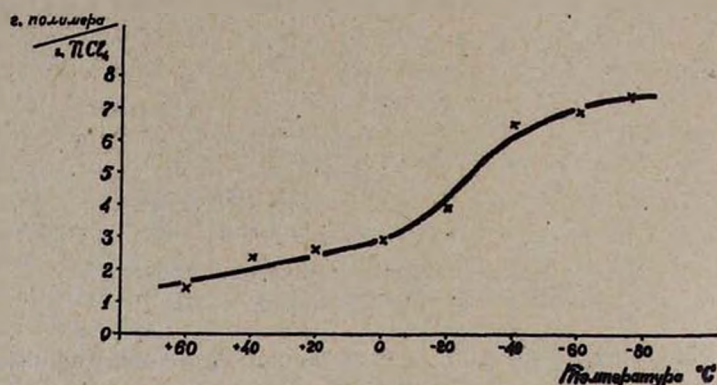


Рис. 2. Влияние температуры на выход полиацетилена при молярном соотношении $Al/Ti = 3$ ($TiCl_4 = 0,84$ ммоль).

В таблице 2 приведены результаты полимеризации этилена и ацетилена на катализаторе $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$.

Таблица 2
Зависимость выхода полимера от природы мономера
Условия: $Al/Ti = 2,2$; $t = 0^\circ$, гептан,
время полимеризации — 1 час.

Мономер	Скорость подачи мл/мин	Выход полимера г/г $TiCl_4$	Цвет полимера
Ацетилен	30—40	3,0	черный
Этилен	30—40	4,0	белый
{ Ацетилен (10%) + Этилен (90%) }	40	1,4	черный
{ Ацетилен (5%) + Этилен (95%) }	40	1,0	черный

Этилен при раздельной полимеризации полимеризуется с большей скоростью, чем ацетилен. При совместной же полимеризации, даже в смеси 5—10% ацетилена и 95—90% этилена, реагирует, по-видимому, преимущественно ацетилен. Данные позволяют предположить, что ацетилен на поверхности катализатора адсорбируется значительно прочнее, чем этилен.

Измерения, выполненные Миньоле [13, 14], показали, что при хемосорбции этилена и ацетилена на металлах образуются положительные

слои поверхности (в случае этилена поверхностный потенциал никеля равен $+0,836\text{v}$, ацетилен $+1,0\text{v}$), т. е. ацетилен является более сильным акцептором электронов, чем этилен. Рассуждения, относящиеся к металлическим катализаторам, в данном случае, можно перенести и на катализатор Циглера, так как он является типичным гетерогенным катализатором, на поверхности которого протекает адсорбция и активация молекул мономера с последующим ее вхождением в растущую цепь.

Если принять, что адсорбция и активация ацетилена происходят на титане, являющемся заряженным концом каталитически активного комплекса [15—17], то добавка электронодонорного вещества должна понижать хемосорбцию ацетилена, и, следовательно, повышать скорость реакции полимеризации. О применении электронодонорных добавок при полимеризации ацетилена на катализаторах Циглера-Натта в литературе не имеется указаний.

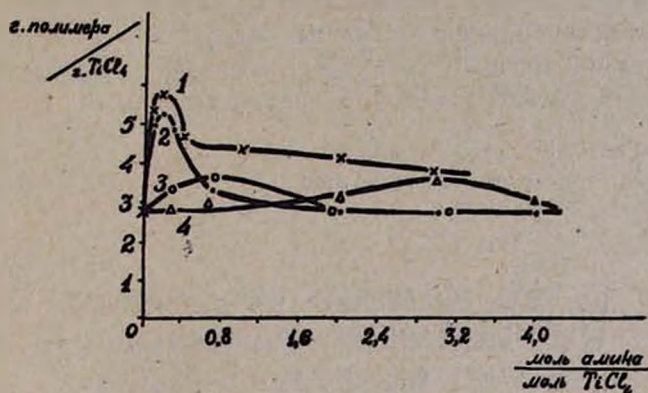


Рис. 3. Влияние добавок аминов на выход полиацетилена при 0° . Растворитель — гептан, молярное соотношение $\text{Al/Ti} = 3$ ($\text{TiCl}_4 = 0,84$ ммоль). 1 — триэтиламин, 2 — пиридин, 3 — дифениламин, 4 — анилин.

В качестве электронодонорных добавок испытаны амины: анилин, дифениламин, триэтиламин, пиридин. Электронодонорные свойства аминов растут от первичных к третичным [18] и поэтому, исходя из высказанной выше точки зрения, можно ожидать наибольшего эффекта от внесения в реакционную систему третичного амина.

Влияние аминов на активность катализатора Циглера при полимеризации ацетилена при 0° показано на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, добавление пиридина или триэтиламина к катализатору в количестве 0,1—0,2 моля на 1 моль TiCl_4 повышает выход полиацетилена вдвое. Так, при молярном соотношении амин/ TiCl_4 , равном 0,2, выход полимера составляет в случае пиридина 5,2 г, триэтиламина—5,7 г. При отношении пиридина к $\text{TiCl}_4 \sim 1,0$ скорость реакции становится равной скорости без добавки амина и далее до соотношения—4,0 практически не снижается. Добавка 0,4 молей триэтиламина на моль TiCl_4 снижает выход полимера до 4,4 г, последующее его прибав-

ление, вплоть до соотношения 2,0, не влияет на выход, и только при внесении 3-х молей амина на моль TiCl_4 скорость реакции замедляется, оставаясь несколько выше исходной (без амина).

Дифениламин увеличивает скорость полимеризации ацетилена при соотношении—0,7 (выход—3,7 г/г TiCl_4), т. е. максимум на кривой сдвигнут в сторону большей концентрации амина.

Наибольший выход полимера при добавке анилина наблюдается при соотношении амин/ TiCl_4 , равном 3,0.

Таким образом, из полученных результатов вытекает, что катализаторы Циглера, модифицированные прибавлением различных электронодонорных веществ, становятся весьма эффективными для полимеризации ацетилена. Активность аминов, как и следовало ожидать, падает при переходе от третичных к первичным. Увеличение же выхода полиацетилена при низких температурах без добавок амина связано, по-видимому, не с повышением концентрации ацетилена, а, прежде всего, со снижением хемосорбции ацетилена на поверхности катализатора, так как относительно прочная адсорбция ацетилена, по нашему мнению, является лимитирующей стадией изучаемой реакции.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 6 III 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻԳԼԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Գ. Ա. Չուխադյան, Ն. Ֆ. Նոսկովա, Ի. Մ. Ռոստոմյան և
Ն. Գ. Կարապետյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել է ալիմինիդների պոլիմերացումը $\text{Al}(\text{իզո-C}_4\text{H}_9)_3-\text{TiCl}_4$ կատալիզատորի ներկայությամբ, հեպտանի միջավայրում, $+60^\circ$ -ից— 75° -ի ինտերվալում: Ցույց է տրվել, որ $+20^\circ$ -ում սկսած $\text{Al/Ti}=3$ հարաբերությունից մինչև $\text{Al/Ti}=7$ հարաբերության սահմաններում պոլիմերի ելքը մնում է անփոփոխ: Ջերմաստիճանի իջեցմանը զուգընթաց (սկսած $+60^\circ$ -ից մինչև -75°C) նկատվում է պոլիմերի ելքի ավելացում: Ամիններով մոդիֆիկացիայի ենթարկված կատալիզատորի ներկայությամբ պոլիմերի ելքը կրկնապատկվում է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Пеньковский, Усп. хим., 33, 1232 (1964).
2. М. Hatao, S. Kambara, S. Okamoto, J. Pol. Sci., 51, 26 (1961).
3. Пат. США, 3057839, 09.10.62; [РЖХим., 18С 160П (1964)].

4. Бельг. пат., 546151 16. 3. 56; *Н. Гейлорд, Г. Марк* «Линейные и стереорегулярные полимеры», ИЛ, Москва, 1962 г., стр. 230.
5. *G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini*, Rend. acad. nazl. Lincei., 8, 25, 3 (1958).
6. *W. H. Waston, W. C. McMordie, L. G. Lands*, J. Pol. Sci., 55, 137 (1961).
7. *G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino*, Angew. Chem., 69, 685 (1957).
8. *К. Сю, Массачуро* и др., Хим. и технол. полимеров, № 1, 91 (1963).
9. *L. B. Luttinger*, Chem. and Ind., 1960, 1135.
10. *M. L. H. Green, M. Nehme, G. W. Wilkinson*, Chem. and Ind., 1960, 1136.
11. *К. Циглер, Г. Геллерт*, сб. «Алюминийорганические соединения», ИЛ Москва, 1962 г., стр. 30.
12. *Д. Натта, Д. Даль-Аста*, Хим. и технол. полимеров, № 10, 3 (1965).
13. *T. C. P. Mignolet*, Discuss. Farad. Soc., 8, 105, 326 (1950).
14. *T. C. P. Mignolet*, Bull. soc. chim. Belg., 64, 126 (1955); J. Chem. Phys., 54, 19, 53 (1957).
15. *Н. Гейлорд, Г. Марк*, Линейные и стереорегулярные полимеры ИЛ, Москва, 1962.
16. *Г. А. Разуваев, Н. С. Минскер, Ф. П. Черновская, Г. И. Бурлакова*, Высокомол. соедин., 7, 39 (1965).
18. *Ф. С. Дьячковский*, Высокомол. соедин., 7, 114 (1965).
19. *В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич* и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. АН СССР, Москва, 1962.

Получение эластичных полимеров катионной полимеризацией ацетальдегида

Н. Г. Карапетян, Г. В. Мовсисян, С. М. Восканян и Г. А. Чухаджян

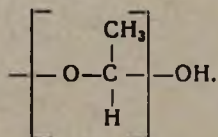
Изучена полимеризация ацетальдегида на различных катализаторах катионного характера: BF_3 -эфират, H_2SO_4 , AlCl_3 и SbF_3 при -78° в массе с целью получения эластичных, способных к вулканизации, каучукоподобных материалов.

Процесс полимеризации на указанных катализаторах длителен, получаемые полимеры содержат большое количество низкомолекулярных примесей и результаты опытов плохо воспроизводимы. Впервые для полимеризации ацетальдегида в качестве катализаторов были применены ионообменные смолы, катиониты марки КУ-1, КУ-1 «Г», КУ-5М и КУ-6 «Г». В результате получены эластичные, каучукоподобные полимеры. На ионообменных смолах процесс полимеризации происходит до конца, с приемлемой скоростью (1—2 часа); результаты опытов хорошо воспроизводимы, катализатор не теряет активности после одной операции и легко регенерируется.

Ацетальдегид, в зависимости от механизма полимеризации, образует эластичные, каучукообразные или твердые порошкообразные полимерные материалы [1].

Эластичный полимер ацетальдегида впервые был получен в 1936 г. [2] полимеризацией на границе раздела фаз (-123°) путем многократного перевода его из жидкого состояния в кристаллическое. Работы эти представляли большой теоретический интерес, так как показали принципиальную возможность получения полимерных материалов на базе ацетальдегида.

Позднее, в 1959 году, было установлено [3], что кристаллизация не является единственным условием полимеризации ацетальдегида; если применять некоторые катализаторы, то удастся полимеризовать его при температуре -60° , -80° . После опубликования упомянутых работ интерес к полимеризации ацетальдегида возрос. Усилия различных ученых привели к тому, что за короткое время было открыто несколько новых способов получения эластичного полиацетальдегида полимеризацией в присутствии различных активных и активированных окисей, катализаторов типа Льюисовских кислот и др. Полученному полимеру приписывается метил-полиоксиметиленовая структура [1]:



С целью получения эластичных, способных к вулканизации, каучукоподобных материалов нами была изучена катионная полимеризация ацетальдегида. В первоначальных опытах из большого числа катализаторов, предлагаемых в литературе, были испытаны BF_3 -эфират, AlCl_3 , SbF_3 [4] и H_2SO_4 [5], как наиболее активные для данного процесса.

Полимеризацию проводили в массе при температуре—78°C. Опыты показали, что проведение полимеризации ацетальдегида в присутствии указанных катализаторов связано с большими трудностями, и получаемые данные являются весьма невоспроизводимыми. В зависимости от концентрации применяемых катализаторов ацетальдегид либо мгновенно превращался в паральдегид, либо давал полимеры в смеси с большим количеством низкомолекулярных примесей.

Таблица 1

Результаты опытов по полимеризации ацетальдегида в присутствии катионных катализаторов

Катализатор	Кол-во катализатора в % от веса мономера	Кол-во ацетальдегида, мл	Т-ра полимеризации, °C	Время полимеризации, час	Характер полимера	Выход полимера, г
SbF ₃	0,2	10	—78	4—12	эластичн.	4
SbF ₃	1	10	—78	быстро	паральдегид	
BF ₃ -эфират	0,02	10	—78	мгновенно	"	
BF ₃ -эфират	0,002	10	—78	1—2	эластичн.	2
H ₂ SO ₄	10	10	—78	мгновенно	паральдегид	
H ₂ SO ₄	1	10	—78	1—2	эластичн.	2
AlCl ₃	0,2	10	—78	12—25	эластичн.	3
AlCl ₃	1	10	—78	быстро	паральдегид	

Из данных таблицы 1 видно, что при очень низкой концентрации эфирата и серной кислоты удается получить эластичный полиацетальдегид, однако полимеры очень липкие вследствие наличия в них низкомолекулярных примесей. При более высокой концентрации катализаторов происходит мгновенное и количественное превращение ацетальдегида в паральдегид.

Сравнительно хорошие результаты были получены с AlCl₃ и SbF₃. Полученные на этих катализаторах лучшие образцы полиацетальдегида представляли собой эластичную белую массу с молекулярным весом 150—500 тысяч [6]. Однако, применение указанных катализаторов связано с некоторыми затруднениями. Как известно, эластичный полиацетальдегид является крайне нестабильным и уже при комнатной температуре заметно деполимеризуется [1].

Оставшиеся в полимере следы AlCl₃ и SbF₃ ускоряют этот процесс, и при неосторожном обращении с полимером на поверхности катализатора происходит превращение его в паральдегид.

В качестве катализаторов полимеризации ацетальдегида проверялись ионообменные смолы, катиониты марки КУ-1, КУ-1 «Г», КУ-5М, КУ-6 «Г», в результате чего разработан легко осуществимый в промышленности способ получения эластичного полиацетальдегида с хорошими выходами, с минимальным количеством низкомолекулярных примесей и удовлетворительными скоростями процесса.

Катиониты можно применять многократно, так как после промывки они легко восстанавливают свою активность. Другая отличительная черта катионитов заключается в том, что они дают весьма воспроизводимые результаты.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов:

Очистка ацетальдегида. Ацетальдегид-ректификат (по ГОСТ 9585—61), предварительно выдержанный над карбонатом натрия, ректифицировался на лабораторной колонке (30 теоретических тарелок) и высушивался пропусканием паров через колонку, заполненную молекулярными ситами марки 4А. Высушивать ацетальдегид необходимо в атмосфере инертного газа, иначе имеет место его окисление на поверхности сит. Ректификация ацетальдегида также производилась в атмосфере инертного газа. Такая тщательная очистка исходного ацетальдегида вызвана тем, что находящиеся в нем примеси—спирт, вода, уксусная кислота—заметно влияют на процесс полимеризации.

Полимеризация. Для проведения полимеризации был сконструирован сравнительно простой реактор, состоящий из градуированного цилиндра с доходящим до дна боковым отводом, мешалкой и приспособлением для заполнения и откачки газов. Катиониты заливали дистиллированной водой и выдерживали 10—12 часов, затем переносили в бюретки, заливали 5%-ной серной кислотой и снова выдерживали 10—12 часов. Для освобождения от серной кислоты катиониты тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Опыты показали, что высушивать смолу необходимо тщательно. Взвешенное количество катионита помещали в цилиндрический реактор и дополнительно сушили при температуре 60—70° в течение 30 минут в вакууме (2 мм). Затем реактор продували аргоном и помещали в сосуд Дьюара с температурой—78°. В реактор, через боковую трубку, конденсировали 10 мл ацетальдегида и оставляли на полимеризацию, по окончании которой (длившейся 1—2 часа) к полимеру добавляли ацетон или метанол, содержащий 1% β-нафтиламина или бензидина, и растворяли полимер. Полученный вязкий раствор отфильтровывали от катализатора и осаждали водой. Катализатор промывали ацетоном или метанолом для освобождения от следов полимера, затем дистиллированной водой, после чего высушивали и снова использовали.

Результаты опытов показаны на рисунке 1.

При применении SbF_3 , AlCl_3 и других твердых катализаторов взвешенное количество их вносилось в реактор в атмосфере инертного газа и при—78° конденсировалось 10 мл ацетальдегида. Жидкие катализаторы (H_2SO_4 и BF_3 -эфират) вводились в реактор при —78° после конденсации ацетальдегида.

Полимеризация длилась от 4 до 25 часов. Обработку полимера проводили аналогично вышеописанному, однако ее в этом случае необходи-

мо вести очень осторожно, во избежание деполимеризации образующегося полиацетальдегида; обработку полимера 1 %-ным раствором 3-нафтиламина в ацетоне необходимо проводить при температуре, не выше -10°C .

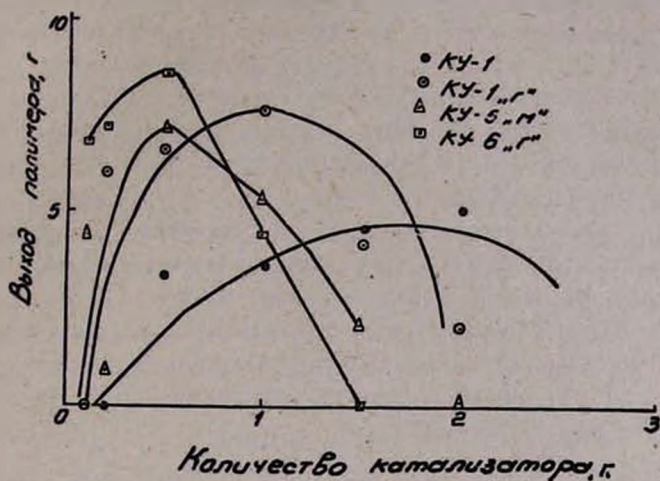


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от количества катализатора. Условия полимеризации: температура -78° , количество ацетальдегида 10 мл, время 2 часа.

Из приведенных данных следует, что при полимеризации ацетальдегида на катализаторах с ярко выраженной катионной активностью трудно получить удовлетворительные результаты. Из других катализаторов полимеризации ацетальдегида в эластичный полимер можно упомянуть γ -окись алюминия. На ее поверхности при -78°C с хорошим выходом получается нелипкий полиацетальдегид с высоким молекулярным весом. Недостатком этого катализатора является сравнительно большая продолжительность полимеризации (50 часов [1]).

Можно было предположить, что катиониты могут служить хорошими катализаторами для полимеризации ацетальдегида, поскольку они в себе сочетают свойства как кислоты, так и развитой поверхности.

Как и следовало ожидать, исходя из характера смол, получаемые полимеры были атактическими, аморфными. Из рисунка 1 видно, что КУ-1 менее интенсивно инициирует полимеризацию ацетальдегида, чем та же марка смолы, но только в гранулированном состоянии (КУ-1 «Г»). Наибольшей каталитической активностью обладает КУ-6 «Г», при применении которого ацетальдегид почти количественно полимеризуется. Получающиеся в его присутствии полимеры совершенно нелипкие и имеют наибольший молекулярный вес. Катионит КУ-5М также инициирует полимеризацию ацетальдегида, однако получаемые полимеры липки вследствие наличия в их низкомолекулярной фракции.

Оптимальное количество применяемого катионита, в зависимости от его марки, колебалось от 5 до 20 %, от веса ацетальдегида. В случае при-

менения более низкой концентрации выход полимера уменьшается. То же самое наблюдалось и при увеличении количества катализатора сверх оптимального. По всей вероятности, с увеличением количества катионита кислотность среды увеличивается, что влечет за собой установление равновесия полимеризация—деполимеризация. С дальнейшим повышением количества катионита и, следовательно, кислотности среды, равновесие полностью смещается в сторону деполимеризации.

Для подтверждения высказанного нами предположения о зависимости выхода и качества полимера от кислотности среды были измерены рН системы при различных количествах катионитов. Измерение производили при 15° в атмосфере инертного газа во избежание окисления ацетальдегида кислородом воздуха и искусственного понижения рН среды. Измеренное количество ацетальдегида заливалось в чашку с наружным охлаждением для поддержания температуры (15°) и добавлялось взвешенное количество катионита, соответствующее применяемому при полимеризации. После тщательного перемешивания погружали электроды и измеряли рН системы. Данные измерения, произведенного для КУ-5М, пригедены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость выхода полимера и рН среды
от количества катионита

Кол-во ацетальде- гида, г	Кол-во КУ-5 М, г	рН	Выход полимера, г за 2 часа при -78°
50	—	6,17—6,22	—
50	0,5	5,8	25
50	2,5	5,3	35,5
50	4,0	4,9	24,0
50	10,0	4,6	полимер отсутствовал

Из данных таблицы 2 видно, что наибольший выход получается при рН=5,3, которому соответствует 5% катионита от веса мономера. При понижении рН до 4,6 образования полимера уже не наблюдалось. Для остальных катионитов также наблюдалось равномерное снижение рН по мере повышения их количества. Кислотность среды, при которой были получены максимальные выходы полимера для всех катионитов, колебалась в интервале рН, равном 5—5,5, при рН в исходном ацетальдегиде, равном 6,20.

ԷԼԱՍՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑԱՄԱՐ

Ն. Գ. Կարապետյան, Ն. Վ. Մովսիսյան, Ս. Մ. Ոսկանյան և
Գ. Ս. Չուխաճյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ացետալդեհիդի պոլիմերացումը կատիոնային բնույթի տարրեր կատալիզատորների ներկայությամբ—78°-ում, մասսայում: Ցույց է տրված, որ նշված կատալիզատորների վրա ացետալդեհիդի պոլիմերացումը տևում է 25—50 ժամ, և ստացված պոլիմերներն իրենց մեջ պարունակում են ցածր մոլեկուլային կշիռ ունեցող խառնուրդներ: Այս կատալիզատորների ներկայությամբ դժվար է ստանալ վերարտադրելի արդյունքներ: Մշակվել է էլաստիկ պոլիացետալդեհիդի ստացման նոր եղանակ, իբրև պոլիմերացման կատալիզատորներ կիրառելով կատիոնափոխանակային խեժեր՝ КУ-1, КУ-1 «Г», КУ-5М և КУ-6 «Г»: Պոլիմերացումն այս դեպքում տևում է 1—2 ժամ, ստացված արդյունքները վերարտադրելի են:

Կատիոնիտների մյուս դրական հատկությունն այն է, որ լվացումից հետո կարելի է նրանց առանց ակտիվությունը նվազած լինելու, նորից օգտագործել իբրև կատալիզատոր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Чистякова, Усп. хим., 31, 452 (1962).
2. M. Letort, C. r., 202, 767 (1936); M. W. Travers, Trans. Faraday Soc., 32, 246 (1936).
3. M. Letort, P. Mathis, C. r., 249, 274 (1959); J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, Makromol. Chem., 33, 32 (1959).
4. O. Vogl, J. Pol. Sci., 46, 147, 261 (1960).
5. J. Dvořák, V. Müller, Z. Zlamal, Патент ЧССР, 100322 от 15.07.61 [РЖХим., 23П 355 (1962)].
6. F. Bovey, R. C. Wands, J. Pol. Sci., 14, 113 (1954).
7. Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, С. М. Восканян, О. А. Тонян, Авт. свид. СССР, № 176681.

Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот

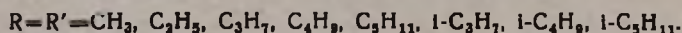
XXX. Некоторые N-метил- α -алкил- и α -алкилмеркаптосукцинимиды

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

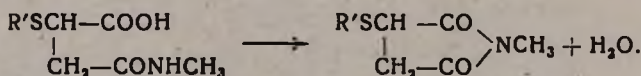
Взаимодействием ангидридов алкил- и алкилтиоянтарных кислот с 30%-ным раствором метиламина и последующим нагреванием образовавшихся сукцинамовых кислот синтезированы две группы N-метилзамещенных α -алкил- и α -алкилмеркаптосукцинимидов.

Испытание противосудорожной активности синтезированных соединений показало, что в отношении коразоловых, никотиновых и ареколиновых судорог обе группы не активны. В отношении электрических судорог некоторую активность проявляют только N-метил- α -бутил- и N-метил- α -амилсукцинимиды.

Литературные данные по синтезу и изысканию новых противозлептических препаратов ряда замещенных сукцинимидов свидетельствуют о том, что некоторые из них представляют практический интерес при лечении кратковременной эпилепсии [1]. В продолжение начатых исследований [2] нами осуществлено получение и фармакологическое исследование двух групп замещенных N-метилсукцинимидов:

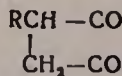


Указанные соединения синтезировались из ангидридов алкил-[3] и алкилтиоянтарных кислот [4] действием на них 30—40%-ным раствором метиламина и затем циклизацией образовавшихся сукцинамовых кислот при 200—220°:



Для испытания противосудорожной активности использовалась методика максимального электрошока и снятия судорог, вызванных никотином, ареколином и коразолом.

Препараты вводились Per os—в 2%-ном масляном растворе за 1,5 часа до введения противосудорожных препаратов. Никотин вводился внутривенно в дозе 10 мг/кг, ареколин—подкожно в дозе 15 мг/кг и коразол—80 мг/кг. Электрошок вызывался пропусканием переменного тока силой 50 мА, частотой 50 гц через голову животного при помощи корнеозных электродов; продолжительность 0,2 сек. Критерием противосудорожной активности по методике электрошока было отсутствие тонической экстензорной фазы припадка.



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	60,0	107—8/5	C ₈ H ₉ O ₂ N*	1,4796	1,1456
C ₂ H ₅	71,0	105—6/3	C ₇ H ₁₁ O ₂ N**	1,4780	1,1066
C ₃ H ₇	66,0	120—1/3	C ₈ H ₁₃ O ₂ N	1,4740	1,0678
изо-C ₃ H ₇	74,0	106/8	C ₈ H ₁₃ O ₂ N	1,4800	1,0758
C ₄ H ₉	78,0	128—9/7	C ₉ H ₁₅ O ₂ N	1,4730	1,0359
изо-C ₄ H ₉	80,0	124—6/5	C ₉ H ₁₅ O ₂ N	1,4710	1,0419
C ₅ H ₁₁	78,0	132—4/2	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N	1,4740	1,0211
изо-C ₅ H ₁₁	70,0	139—40/5	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N	1,4723	1,0227

* Т. кип. 223° [5]; 115—117°/17,5 мм [1].

** 118—120/15 мм [5].

Таблица 1

 >NCH_3

MR _D		А н а л и з, %					
вычислено	найдено	С		Н		N	
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
31,540	31,507	56,70	57,01	7,08	7,46	11,02	11,5
36,158	36,112	59,55	59,87	7,85	7,59	9,92	10,05
40,920	40,849	61,94	61,63	8,29	8,12	9,03	9,08
40,920	40,982	61,94	61,85	8,29	8,56	9,03	9,29
45,394	45,827	63,87	64,00	8,93	9,02	8,28	8,43
45,394	45,404	63,87	63,90	8,93	9,03	8,28	8,01
50,012	50,431	65,57	65,55	9,29	9,37	7,65	7,98
50,012	50,212	65,57	66,00	9,29	9,43	7,65	8,04

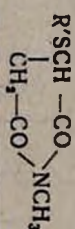


Таблица 2

R'	Выход в %	T. кип. в °C/мм	T. пл.	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %					
							вычислено	найдено	C		H		вычислено	найдено
									вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH ₃	55,5	127/5	—	C ₆ H ₁₃ O ₂ NS	1,5340	1,2593	39,510	39,299	45,28	45,51	5,66	5,38	8,17	8,00
C ₂ H ₅	58,0	118—119/1	38	C ₇ H ₁₅ O ₂ NS	—	—	—	—	48,55	48,78	6,35	6,68	8,09	7,98
C ₃ H ₇	60,0	135—137/1	45	C ₈ H ₁₇ O ₂ NS	—	—	—	—	51,33	51,55	6,95	6,87	7,48	7,34
C ₄ H ₉	64,0	145—146/2	—	C ₉ H ₁₉ O ₂ NS	1,5410	1,1423	53,364	53,061	53,73	53,42	7,14	7,32	6,96	7,45
изо-C ₄ H ₉	54,0	131—133/2	41	C ₉ H ₁₇ O ₂ NS	—	—	—	—	53,73	53,30	7,14	7,58	6,96	6,59
C ₅ H ₁₁	62,0	153—154/4	—	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ NS	1,5108	1,1104	57,982	58,136	55,81	55,63	7,90	8,02	6,51	6,89
изо-C ₅ H ₁₁	50,0	150—151/1	—	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ NS	1,5098	1,1157	57,982	57,706	55,81	55,71	7,90	8,23	6,51	7,01

Результаты исследований показали, что обе группы соединений не оказывают влияния на никотиновые, ареколиновые и коразоловые судороги. На судороги, вызванные электрошоком, некоторую активность проявили N-метил- α -бутил- и - α -амилмеркаптосукцинимиды; фаза тонической экстензии отсутствовала, и припадок приобретал клонический характер.

Экспериментальная часть

N-Метил- α -алкилсукцинимиды. В колбу Вюрца с высоким отводом помещалось 0,05 моля ангидрида алкилянтарной кислоты. К нему при охлаждении проточной водой приливалось 20 мл 30%-ного раствора метиламина. Смесь оставлялась на ночь, затем почти полностью отгонялась вода, остаток сливался в колбу Кляйзена и нагревался до 220°. По достижении этой температуры продукт реакции отгонялся в вакууме (таблица 1).

N-Метил- α -алкилмеркаптосукцинимиды получены по методу, описанному выше.

Ангидриды алкилянтарных и алкилтиоянтарных кислот синтезированы взаимодействием кислот с хлористым ацетилом (3 моля на 1 моль кислоты); 0,05 моля кислоты с 0,15 моля хлористого ацетила оставлялось на ночь. Затем реакционная смесь нагревалась 2—3 часа на водяной бане. После отгонки избытка хлористого ацетила в вакууме водоструйного насоса продукт реакции перегонялся в вакууме.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VII 1965.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXX. Մի քանի N-մեթիլ- α -ալկիլ- և α -ալկիլմերկապտասուկցինիմիդներ

Ս. Լ. Մեջոյան, Ն. Ս. Բաբիյան, Ն. Ս. Հակոբյան և Հ. Հ. Գամբուլյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Գրականության ամփառներով որոշ տեղակալված սուկցինիմիդներ գործնական հետաքրքրություն են ներկայացնում կարճատև էպիլեպսիայի բուժման համար: Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված են մի քանի տեղակալված N-մեթիլսուկցինիմիդների ստացումը և նրանց ֆարմակալոգիական ուսումնասիրության արդյունքները: Այդ միացությունները սինթեզել ենք ալկիլ-և ալկիլմերկապտասաթաթոնների անհիդրիդների վրա մեթիլամինի 40%-անոց ջրային լուծույթ ազդելով և ստացված սուկցինամաթթոնները 200—220°-ում ցիկլիզացիայի ենթարկելով:

Սինթեզոված միացութիւնների հակացնցումային ակտիվութեան փորձարկումը ցույց է տվել, որ կորագոլային, նիկոտինային և արեկոլինային ցնցումների նկատմամբ նրանք ակտիվ չեն, իսկ էլեկտրական ցնցումների նկատմամբ որոշ ակտիվութիւն ցուցաբերում են միայն N-մեթիլ-α-բուտիլ և N-մեթիլ-α-ամիլակցինիմիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Miller, L. Long, J. Am. Chem. Soc., 75, 373 (1953); там же, 73, 4895 (1951); C. Miller, H. School, L. Long, J. Am. Chem. Soc., 73, 5608 (1951); R. Vossen, Deut. Med. Wochenschrift, 83, 1227 (1958).
2. А. Л. Мнձջոյն, Ն. А. Բաբյան, Ն. Ե. Աօփյան, Ա. Ա. Գամբւրյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 385 (1963); Ն. А. Բաբյան, В. А. Мнацаканյան, Ն. Ե. Աօփյան, Р. А. Арутюнян, О. Л. Мнձջոյն, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 549 (1964).
3. Ն. А. Բաբյան, Г. А. Медникян, А. А. Գамբւրյան, Ж. А. Шакарян, О. Л. Мнձջոյն, Арм. хим. ж., 19, 434 (1966).
4. А. Л. Мнձջոյն, Г. А. Медникян, Ն. А. Բաբյան, А. А. Գамբւրյան, Ж. А. Шакарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 186 (1965).
5. King, Ber., 30, 3039 (1897).
6. R. Lukeš, M. Pergal, Coll., 27, 1387 (1962).

Реакции карбалкокислирования

V. К вопросу об образовании и превращениях карбоновых кислот
в условиях карбалкокислирования

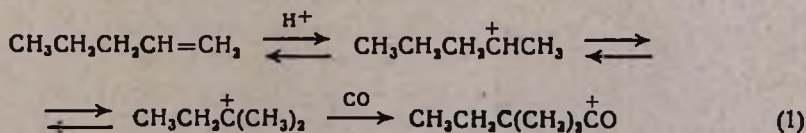
М. Б. Ордян и Я. Т. Эйдус

Пентен-1, гексен-1, циклогексен и циклогексанол, примененные в качестве акцепторов гидрид-ионов при карбметоксилировании метилциклогексана в условиях сернокислотного катализа, претерпели гидронизомеризации, что указывает на скелетную изомеризацию образовавшихся карбоний-ионов; 1-этилциклогексен гидронизомеризации не претерпевал.

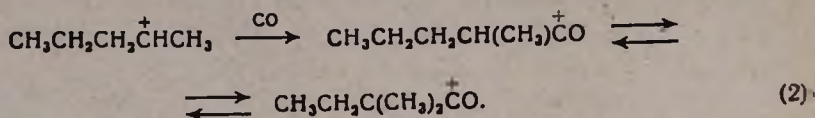
При растворении жирных карбоновых кислот (*n*-валериановая, *n*-капроновая) в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре не происходит скелетной изомеризации, что свидетельствует о том, что ацилий-ионы, образующиеся из этих кислот, не способны к такой изомеризации в этих условиях.

С ростом температуры реакции в первой стадии карбметоксилирования насыщенных углеводородов отношение количеств карбоновых кислот, выделенных в первой и во второй стадии, непрерывно возрастает симбатно росту общего выхода кислот.

Гидрокарбалкокислирование олефинов в условиях кислотного катализа при помощи муравьиной кислоты и спиртов представляется таким образом [1—4], что молекулы олефинов присоединяют протоны кислоты с образованием карбоний-ионов, которые далее под действием окиси углерода в момент ее выделения из муравьиной кислоты превращаются в ацилий-ионы. Последние, взаимодействуя со спиртами, дают сложные эфиры, а с водой—карбоновые кислоты. При этом происходит регенерация протонов. Конечными продуктами реакции, в основном, являются эфиры и кислоты, содержащие в α -положении к карбалкокисильной и, соответственно, карбоксильной группе либо четвертичный атом углерода с двумя метильными группами, либо третичный атом углерода с этильной группой, независимо от того, исходят ли из нормального или разветвленного олефина. Это указывает на протекание скелетной изомеризации в процессе реакции. Можно представить две схемы этой изомеризации: на стадии углеводородного карбоний-иона, перед присоединением CO:



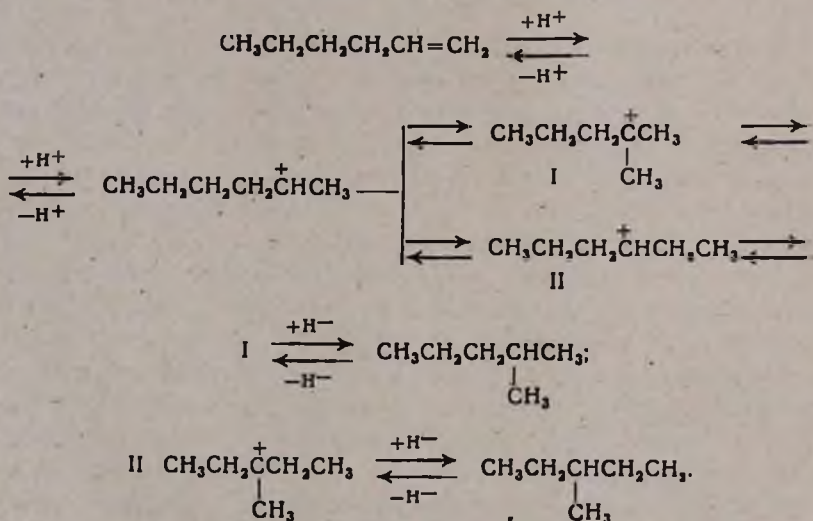
или на стадии ацилий-иона, после присоединения CO:



Ранее отмечалось [1], что при гидрокарбалкокислировании олефинов изомеризации углеродного скелета способствуют повышение температуры реакции в первой стадии и увеличение концентрации серной кислоты и ее относительного количества. Это видно из роста выхода форм с четвертичным атомом углерода.

В настоящей работе нами наблюдалась скелетная изомеризация при карбалкокислировании метилциклогексана муравьиной кислотой в присутствии пентена-1, гексена-1, циклогексена и циклогексанола в качестве акцепторов гидрид-ионов [1—3]. В этих условиях эти соединения превращались в карбоний-ионы, которые соединялись с гидрид-ионом, отрывающимся от метилциклогексана, с образованием смесей соответствующих насыщенных углеводородов, в которых продукт изомеризации составлял 85—97%. Из пентена-1 получена смесь изопентана и *n*-пентана (12:1), из гексена-1—смесь 2-метилпентана, 3-метилпентана и *n*-гексана (24:11:1), из циклогексена и циклогексанола—смесь метилциклопентана и циклогексана (5,4:1).

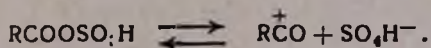
Таким образом показано, что карбоний-ион изомеризуется перед присоединением CO. Например, гексен-1 изомеризуется по схеме:



Отметим, что карбоний-ион из 1-этилциклогексена не изомеризовался и из него получен только этилциклогексан.

Для выяснения возможности изомеризации ацилий-ионов в условиях карбалкокислирования нами изучалось поведение *n*-валериановой и *n*-капроновой кислот в присутствии концентрированной серной кислоты в этих же условиях.

Майер [5] показал, что карбоновые кислоты, растворенные в избытке серной кислоты, легко реагируют с метиловым спиртом, с образованием сложных эфиров, и высказал предположение, что карбоновые кислоты, растворяясь в серной кислоте, превращаются в смешанные ангидриды—ацилсерные кислоты. В дальнейшем [6] были получены данные, на основании которых можно было принять, что ацилсерные кислоты находятся в равновесии с ацилий- и гидросульфат-ионами:



Нами найдено, что *n*-валериановая и *n*-капроновая кислоты не претерпели скелетной изомеризации при растворении в концентрированной серной кислоте. Интересно отметить, что согласно Коху [7], однородная кристаллическая 2,2,4,4-тетраметилвалериановая кислота, полученная из диизобутилена, под действием серной кислоты и СО при 100 атм и комнатной температуре полностью разложилась с поглощением СО и образованием триметилуксусной кислоты и кислот C₆, C₇ и C₈. Исследование поведения разных олефинов в реакции гидрокарбалкокислирования показало [1, 2], что их можно в основном разделить на две группы. К первой относятся преимущественно олефины нормального строения, превращающиеся главным образом в продукты прямого гидрокарбалкокислирования, сопровождающегося скелетной изомеризацией [1]. Ко второй группе принадлежат такие разветвленные олефины, как изобутилен и изоамилены, которые превращаются с малым выходом в производные мономерной формы и с большим выходом—в производные полимерных форм и продуктов диспропорционирования. Последние, по-видимому, возникают из полимерных форм. Так, из изоамиленов получают не только кислоты C₆ и их эфиры, но и кислоты C₅, C₇, C₈ и C₁₀ и их эфиры [2]. Приведенные выше данные Коха указывают на то, что в условиях карбалкокислирования не только алкилкарбоний-ионы, но и ацилий-ионы сильно разветвленных кислот способны разлагаться с присоединением СО и образованием кислот меньшего молекулярного веса. При реакции нормальных олефинов карбоний-ионы, соединяющиеся с СО, представляют собой вторичные образования (см. схему 1), в то время как в реакции разветвленных олефинов они образуются сразу присоединением протона. Это обстоятельство, по-видимому, оказывает влияние на их концентрацию и на соотношение кинетики присоединения СО и процессов полимеризации и диспропорционирования, что и приводит к разному поведению олефинов обеих групп в реакции гидрокарбалкокислирования.

Ранее отмечалось [1, 2], что карбоновые кислоты образуются уже в первой стадии реакции взаимодействием ацилий-ионов с водой, вводимой в реакционную среду вместе с серной и муравьиной кислотами. С повышением температуры в первой стадии выход кислот возрастал при гидрокарбметокислировании олефинов [1] и падал при карбметокислировании насыщенных углеводородов в присутствии спиртов в качестве

доноров гидрид-ионов [3]. Такое различие, по-видимому, обязано растворению части кислот, образующихся в первой стадии, в слое насыщенных углеводородов, который отделяют от реакционной массы перед добавлением спирта во второй стадии. В отличие от части кислот, растворенных в сернокислотном слое, эти кислоты не подвергаются этерификации спиртами во второй стадии.

Таким образом, распределение карбоновых кислот в обоих слоях реакционной смеси в первой стадии может оказывать влияние на соотношение выходов эфиров и кислот при карбалкокислировании насыщенных углеводородов в присутствии акцепторов гидрид-ионов.

В настоящей работе определялось распределение карбоновых кислот по обоим слоям (K_1/K_2) при карбметоксилировании насыщенных углеводородов в присутствии олефинов и был найден симбатный ход зависимости этого распределения и зависимости выхода карбоновых кислот от температуры реакции в первой стадии (табл. 1).

Экспериментальная часть

Превращение карбоновых кислот при растворении в серной кислоте исследовалось следующим образом. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 4 моля H_2SO_4 (92 или 96%) и постепенно, при энергетичном перемешивании, прибавляли 0,5 моля карбоновой кислоты (*n*-валериановой или капроновой) при объемной скорости 0,5 мол./час и постоянной температуре (3 или 25°). Перемешивание продолжали еще 3 часа при той же температуре, и реакционную смесь оставляли на ночь. На следующий день прибавляли 3,75 моля безводного метанола. Метилвые эфиры, полученные после разбавления реакционной смеси водой с добавкой льда, согласно анализу методом газожидкостной хроматографии [8], оказались метилвыми эфирами исходных кислот.

Реакция карбметоксилирования насыщенных углеводородов проводилась по методике, описанной ранее [3], при соотношении $H_2SO_4:HCOOH:A:D:CH_3OH=10:2:1:2:7,5$, температуре в первой стадии 15° и скорости прибавления акцептора гидрид-ионов $A-0,25$ мол./час (D —насыщенный углеводород—донор гидрид ионов). Метилциклогексан в количестве 1 моля загружали в описанную выше реакционную колбу вместе с серной кислотой и при энергичном перемешивании прибавляли одновременно муравьиную кислоту и акцептор гидрид-ионов. В качестве акцепторов гидрид-ионов применены: пентен-1, гексен-1, циклогексен, циклогексанол и 1-этилциклогексен.

По окончании реакции в первой стадии отделяли слой насыщенного углеводорода с растворенной в нем частью образовавшихся карбоновых кислот. Смесь метилвых эфиров, полученная после разбавления отделенного сернокислотного слоя водой с добавкой льда, анализировали методом газожидкостной хроматографии [8]. Слой насыщенных углево-

дородов анализировался методом капиллярной газожижкостной хрома-тографии.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1
Насыщенные углеводороды, полученные в реакции
карбметоксилирования метилциклогексана

Исходный акцептор гидрид-ионов	Углеводороды	Содержание в смеси насы- щенных угле- водородов в %
Пентен-1	Изопентан	92,5
	n-Пентан	7,5
Гексен-1	2-Метилпентан	66,3
	3-Метилпентан	30,9
	n-Гексан	2,81
Циклогексен	Метилциклопентан	84,5
	Циклогексан	15,5
Циклогексанои	Метилциклопентан	84,3
	Циклогексан	15,7
1-Этилциклогексен	Этилциклогексан	100

В другой серии опытов при карбметоксилировании метилциклогексана, метилциклопентана и 2-метилбутана в тех же условиях, с применением 1-этилциклогексена в качестве акцептора и при варьировании температуры реакции в первой стадии определялись количества свободных карбоновых кислот, выделенных в первой стадии из слоя насыщенных углеводородов (K_1) и из реакционной смеси второй стадии (K_2). Найдено, что с ростом температуры реакции первой стадии отношение K_1/K_2 возрастает симбатно росту общего выхода кислот (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость отношения количеств кислот, выделенных в I и II стадиях
и выходы кислот от температуры реакции в первой стадии

Температура реакции в первой стадии, °C	Донор гидрид-ионов					
	 -CH ₃		 -CH ₃		CCC-C C	
	K_1/K_2	Выход кислот, %	K_1/K_2	Выход кислот, %	K_1/K_2	Выход кислот, %
0	1,8	32,4	2,4	40,8	1,4	39,7
5	1,5	38,4	2,6	42,2	1,4	39,4
15	2,7	41,5	6,7	46,4	2,1	47,1
30	3,7	48,8	9,8	51,6	5,3	50,0

ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՍԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

V. Կարբալկօքսիմաճ պայմաններում կարբոնաթթուների առաջացմաճ
և փոխարկումների մասին

Մ. Բ. Օրդյան և Յա. Տ. Էյդուս

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում մեթիլցիկլոհեքսանը կարբ-
մեթօքսիլեիս պենտեն-1-ը, որն օգտագործվում է որպես հիդրիդ-իոնի ակ-
յեպտոր, ենթարկվում է հիդրոդիմերացման, վերածվելով իզոպենտանի, որը
ցուլց է տալիս $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ իոնի կմախքային իզոմերանալը՝ Սենյակի
ջերմաստիճանում խիստ ծծմբական թթվում ճարպային թթուներ (ն-վալերիա-
նաթթու և ն-կապրոնաթթու) լուծելիս կմախքային իզոմերացում տեղի չի ու-
նենում, որը վկայում է այն մասին, որացիլիում-իոնացերը, որոնք առաջանում
են այդ թթուներից, այդ պայմաններում ընդունակ չեն իզոմերանալու։ Հագե-
ցած ածխաջրածինների կարբոմեթօքսիման պրոցեսի առաջին փուլում ջեր-
մաստիճանի բարձրանալուն զուգընթաց մեծանում է ինչպես կարբոնաթթու-
ների ընդհանուր ելքը, այնպես էլ առաջին և երկրորդ փուլերում ստացվող
կարբոնաթթուների քանակական հարաբերությունը։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 487 (1965).
2. М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдус, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 578 (1965).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 585 (1965).
4. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская, Л. И. Шокина, Арм. хим. ж., 19, 280 (1966).
5. H. Meyer, Monatsh, 24, 840 (1903); 25, 1201 (1904).
6. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузыцкий, К. Г. Рябова, ДАН СССР, 120, 323 (1958).
7. H. Koch, Brennstoff Chem., 36, 321 (1955).
8. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

Синтез гербицидов

XVII. Галоидуксусные и арилоксиуксусные эфиры бутиндиола-1,4

В. В. Довлатян и К. А. Элиазян

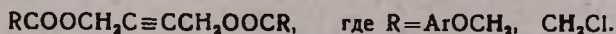
В качестве возможных гербицидов с малой летучестью и высоким кислотным эквивалентом получены хлоруксусный и арилоксиуксусные эфиры бутиндиола-1,4 этерификацией его свободными кислотами под действием каталитических количеств *п*-толуолсульфокислоты в среде дихлорэтана или толуола.

Наличие кратной связи в молекулах гербицидов при сохранении основного скелета их токсифорных группировок зачастую приводит к повышению активности, а иногда и к существенному изменению селективности действия препаратов, особенно, при малых нормах расхода.

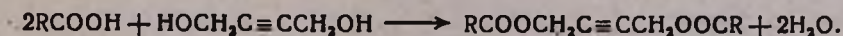
Примерами соединений с повышенной активностью могут служить, в частности, *N,N*-диаллил- α -хлорацетамид [1], 1-метилпропин-2-ил-*N*-3-хлорфенилкарбамат (препараты Б и ФК), 4-хлорбутин-2-ил-*N*-3-хлорфенилкарбамат (карбин), причем последние два препарата являются гербицидами узко избирательного действия и рекомендуются для борьбы с овсягом в посевах пшеницы и ячменя [2].

Несмотря на большое число синтезированных и изученных сложных эфиров арилокси- и галоидуксусных кислот в литературе нет данных относительно гербицидной активности эфиров этих кислот, содержащих в спиртовом радикале ацетиленовую связь.

С целью получения сложных эфиров с высоким кислотным эквивалентом и малой летучестью мы предприняли синтез и изучение некоторых галогенуксусных и арилоксиуксусных эфиров бутиндиола-1,4 следующей общей формулы:



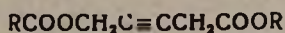
Синтез указанных эфиров осуществлен этерификацией бутиндиола-1,4 действием свободных кислот, в присутствии каталитических количеств *п*-толуолсульфокислоты, в среде дихлорэтана или толуола и при азеотропной отгонке выделившейся воды:

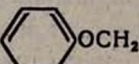
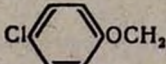
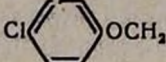
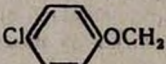


Опыты показали, что в указанных условиях феноксиуксусная кислота сравнительно гладко образует ожидаемый эфир только в среде дихлорэтана и при температуре кипящей водяной бани, а при высокой температуре (140—150°) имеет место осмоление реакционной смеси. Между тем галоидарилоксиуксусные кислоты, а также хлоруксусная кислота реагируют с бутиндиолом и образуют соответствующие эфиры только при этой температуре и в среде толуола.

Несмотря на проведение ряда опытов и изменения условий этерификации, нам не удалось получить бутиндиоловый эфир трихлоруксусной кислоты; при попытке получения последнего выделяется почти рассчитанное количество воды, что указывает на протекание этерификации, однако, по окончании реакции продукт не кристаллизуется, а при попытке его очистки перегонкой в вакууме имеет место осмоление. Все полученные бутиндиоловые эфиры представляют собой кристаллические вещества; выходы и данные их элементарного анализа приведены в таблице.

Таблица



R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
				Cl		C		H	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$	80,6	73	—	—	67,50	67,79	5,35	5,07
	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$	86,5	96—97	16,32	16,7	—	—	—	—
	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cl}_2$	43,0	89—90	19,02	18,98	—	—	—	—
									
	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_4$	76,7	118—119	29,24	28,8	—	—	—	—
	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$	85,3	60—61	28,98	29,07	—	—	—	—

Экспериментальная часть

Бутиндиоловый эфир феноксиуксусной кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, водоотделителем и механической мешалкой, помещают 15,2 г (0,1 моля) феноксиуксусной кислоты, 4,3 г (0,05 моля) бутиндиола-1,4, 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты и 25 мл дихлорэтана. Смесь нагревают на кипящей бане в течение 3,5 часов; за это время выделяется около 2 мл воды. По окончании реакции содержимое колбы промывают водой, раствором соды и растворяют в эфире. Эфирный раствор высушивают над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток закристаллизовывается. Т. пл. 73° (из спирта), выход 12,5 г (80,6%).

Бутиндиоловый эфир 4-хлорфеноксиуксусной кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, водоотделителем и механической мешалкой, помещают 9,33 г (0,05 моля) 4-хлор-

феноксисукусной кислоты, 2,15 г (0,025 моля) бутиндиола-1,4, 0,25 г п-толуолсульфокислоты и 50 мл толуола. Смесь нагревают на масляной бане в течение 5 часов при температуре 140—150°. За это время выделяется 0,8 мл воды. По окончании реакции содержимое колбы промывают водой, раствором соды и растворяют в эфире. После удаления растворителей остаток обрабатывают небольшим количеством эфира, выпавшие кристаллы отсасывают. Выход 9,2 г (86,5%), т. пл. 96—97° (из бензола). Аналогичным путем получают остальные эфиры бутиндиола.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 18 VIII 1965

ՀԵՐԲԻՑԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XVII. Հալոգեն- և արիլօքսիդացալաքթոնների բուտին-2-դիոլային էսթերները

Վ. Վ. Դովլաթյան և Կ. Ս. Էլիազյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հաշվի առնելով եռակի կապ պարունակող մի քանի բարձրակտիվ հերբիցիդների օրինակները և ցածր ցնդելիություն ու բարձր թթվային համարժեք ունեցող հերբիցիդներ սինթեզելու փորձը, ստացել և բնութագրել ենք քլորֆացալաքթի և չորս արիլօքսիդացալաքթոնների բուտին-2-դիոլ-1,4-ային էսթերները:

Նշված էսթերները սինթեզված են բուտինդիոլի և համապատասխան թթուների փոխազդեցությամբ՝ պ-տոլուոլսուլֆոթթվի կատալիտիկ քանակների ներկալությամբ դիէլերէթանի կամ տոլուոլի միջավայրում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. C. Hamm, A. J. Speziale, J. Agr. Food. Chem., 4, 518 (1956).
2. T. R. Hopkins, R. P. Neighbors, P. D. Strickler, L. Phillips, J. Org. Chem., 24, 2040 (1959); E. K. Noochford, L. Kasassian, Chem. and Ind., 1960, 1118.

Синтез гербицидов

XVIII. N-Диалкиламиноалкил- N'-арилмочевины и N'-арилтиомочевины

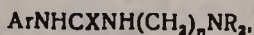
В. В. Довлатян и Э. Н. Амбарцумян

С целью установления влияния аминной функции на гербицидную активность некоторых двузамещенных производных мочевины и тиомочевины и в поисках потенциальных водорастворимых почвенных гербицидов, конденсацией арилизоцианатов и изотиоцианатов с диалкиламиноалкиламинами получены N-диалкиламиноалкил-N'-арилмочевины и -тиомочевины.

Физиологическая активность водорастворимых форм почвенных гербицидов изучена сравнительно мало. Между тем, выраженная гидрофильность гербицидных препаратов может не только исключить необходимость их применения в виде эмульсий и суспензий, иногда трудноприготавливаемых, но и в известной мере усилить корневое действие соединений в связи с повышением их доступности для растений в почве.

С учетом этих соображений нами ранее были синтезированы диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматы $\text{ArNHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$, которые были испытаны в виде хорошо растворимых в воде солянокислых солей и йодметилатов [1].

В продолжение указанных исследований, в настоящем сообщении, в качестве возможных гербицидов с аминной функцией описываются амидо- и тиоаналоги упомянутых выше соединений N-диалкиламиноалкил-N'-арилмочевины и N'-арилтиомочевины следующей общей формулы:



где $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, 3- ClC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 ; $\text{X} = \text{O}$, S; $n = 2, 3$; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 .

Синтез этих соединений осуществлен конденсацией арилизоцианатов и -изотиоцианатов с диалкиламиноалкиламинами, которые, в свою очередь, были получены из соответствующих хлоридов способом, основанным на применении фталимидокалия:

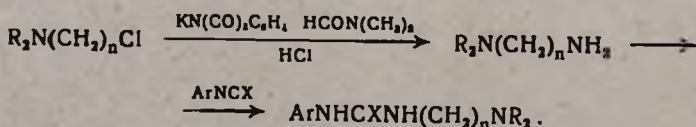


Таблица 1

ArNHCONHR									
Ar	R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ N в %		Т. пл. пикрата в °C	Анализ N в %	
					найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено
C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₇ ON ₃	88,2	134—135	19,76	20,29	156—157	18,97	18,26
3-ClC ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ ON ₃ Cl	76,0	—	17,66	17,43	165—166	18,06	17,85
C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₃ H ₂₁ ON ₃	76,0	—	17,79	17,87	132—134	18,30	18,10
C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₃ ON ₃	85,7	105—106	16,55	16,80	183—184	17,46	17,72
3-ClC ₆ H ₄	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₂ ON ₃ Cl	83,7	77—78	14,66	14,80	160—161	16,22	16,50
C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₆ H ₂₇ ON ₃	80,0	68—70	15,09	15,16	178—179	16,27	16,66
3-ClC ₆ H ₄	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₆ H ₂₆ ON ₃ Cl	84,2	77—76	13,43	13,89	157—158	16,03	15,83
3-ClC ₆ H ₄	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₅ H ₂₄ ON ₃ Cl	77,7	—	14,45	14,11	153—154	16,14	15,95
4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ ON ₃ Cl	73,7	122—123	17,69	17,39	204—205	17,37	17,85
4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₆ H ₂₆ ON ₃ Cl	88,5	84—85	13,41	13,89	173—174	16,11	15,83

Таблица 2

ArNHCSNHR									
Ar	R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ N в %		Т. пл. пикрата в °C	Анализ N в %	
					найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено
C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ S	91,07	79—80	18,58	18,88	164—165	18,21	18,58
3-ClC ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ SCl	74,7	—	16,58	16,31	115—116	17,62	17,26
C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ S	75,0	143—144	16,00	15,81	183—184	—	—
3-ClC ₆ H ₄	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₂ N ₃ SCl	72,0	116—117	14,25	14,02	152—153	—	—
C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ S	70,8	105—106	14,00	14,30	147—148	—	—
4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ SCl	66,6	143—144	16,65	16,31	175—176	16,88	17,26
4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	C ₁₆ H ₂₆ N ₃ SCl	67,7	—	12,35	12,82	144—145	14,81	15,09

Некоторые из синтезированных соединений были выделены в виде густых, сиропообразных, разлагающихся при перегонке в вакууме жидкостей, а большинство—в виде кристаллических продуктов.

Выходы, физико-химические константы и данные анализов приведены в таблицах 1 и 2. При попытке перевода их в хлоргидраты и йодметилаты вместо кристаллических солей образовались некристаллизирующиеся, но хорошо растворимые в воде, густые маслообразные продукты; поэтому синтезированные соединения были охарактеризованы в виде легко получаемых пикратов.

Результаты испытания гербицидной активности *N*-диалкиламиноалкил-*N'*-арилмочевин и -тиомочевин, а также их солей будут сообщены отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные диалкиламиноалкиламины получены 6—8-ми часовым нагреванием смеси эквимольных количеств диалкиламиноалкилхлоридов и фталимидокалия в среде диметилформамида при 140—150° и гидролизом образовавшихся диалкиламиноалкилфталимидов концентрированной соляной кислотой. Выходы диалкиламиноалкиламинов составляли 50—55% теории, считая на исходные хлориды.

N-Диалкиламиноалкил-*N*-арилмочевины. В круглодонную колбу с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 0,1 моля арилизотианата, растворенного в 30 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 0,1 моля диалкиламиноалкиламина, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. После удаления бензола остаток закристаллизовывается. *N*-Диалкиламиноалкил-*N'*-арилмочевины перекристаллизовывались из *n*-гептана.

N-Диалкиламиноалкил-*N'*-арилтиомочевины. В круглодонную колбу с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 0,1 моля арилизотиотианата, растворенного в 30 мл абсолютного бензола и приливают маленькими порциями 0,1 моля диалкиламиноалкиламина, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. После удаления бензола остаток закристаллизовывается. Продукты реакции перекристаллизовывались из этилового спирта. Пикраты синтезированных соединений получены обычным способом.

ՀԵՐԲԻՑԻՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶ

XVIII. N-Դիալկիլամինալկիլ-N'-արիլմիզանյութեր և N'-արիլթիոմիզանյութեր

Վ. Վ. Դովլատյան և Է. Ե. Համբարձումյան

Ո Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Միզանյութի և թիոմիզանյութի երկտեղակալված ածանցյալների հերբիցիդային ակտիվության վրա ամինային ֆունկցիայի առկայության ազդեցությունը պարզելու նպատակով սինթեզել ենք N-դիալկիլամինալկիլ-N'-արիլմիզանյութեր և թիոմիզանյութեր: Նշված միացությունների սինթեզն իրականացված է արիլիդոցիանատների և -իզոթիոցիանատների վրա ներգործելով դիալկիլամինալկիլամիններ, որոնք, իրենց հերթին, ստացված են համապատասխան քլորիդներից՝ ֆթալիմիդակալիումի օգտագործմամբ:

Ստացված միացություններն իրենց քլորաջրածնական աղերի ձևով՝ որպես ջրալուծ հողային հերբիցիդներ, հանձնված են փորձարկման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 304 (1965).

Эфиры сульфокислот

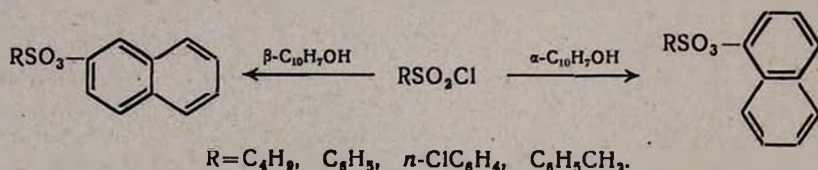
XIV. Синтез и акарицидные свойства некоторых хлорнафтиловых сульфозэфиров

Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Хачатрян, А. А. Бабаян и А. К. Устьян

Показано, что хлорирование α - и β -нафтиловых сульфозэфиров протекает более глубоко, чем хлорирование соответствующих фениловых сульфозэфиров и приводит к образованию трудноразделяемой смеси хлоридов. Хлорнафтиловые сульфозэфиры получены взаимодействием хлорнафтолов с сульфохлоридами в присутствии водной щелочи. Некоторые из синтезированных 2-хлор-1-нафтиловых сульфозэфиров, в отличие от соответствующих 1-хлор-2-нафтиловых, обладают высокой акарицидной активностью, но по продолжительности действия уступают эталону—эфирсульфонату.

Галоиднафтиловые сульфозэфиры, являясь аналогами известного акарицида—эфирсульфоната (*n*-хлорфениловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты), могут представить интерес в деле защиты растений. Несмотря на это, в литературе описаны лишь некоторые представители этого ряда [1].

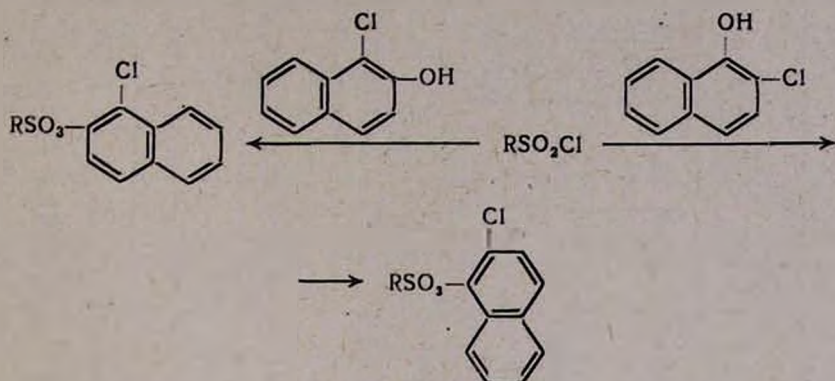
Синтез хлорнафтиловых сульфозэфиров предполагалось осуществить аналогично *n*-хлорфениловым сульфозэфирам [2]—хлорированием соответствующих нафтиловых сульфозэфиров в присутствии каталитических количеств йода. С этой целью были получены α - и β -нафтиловые эфиры ряда сульфокислот:



Нафтиловые эфиры *n*-хлорбензолсульфокислоты ранее были описаны нами [3]; остальные получены аналогичным путем в присутствии водного раствора едкого натра.

Хлорирование нафтиловых сульфозэфиров, как в условиях хлорирования фениловых эфиров [2], так и в более мягких условиях, не привело к положительным результатам: получены смеси хлоридов, из которых не могли быть выделены и охарактеризованы индивидуальные соединения. Судя по содержанию хлора в продуктах реакции, нафтиловые сульфозэфиры в аналогичных условиях хлорируются глубже, чем соответствующие фениловые эфиры.

Хлорнафтиловые эфиры были получены взаимодействием сульфохлоридов с 2-хлор-1-нафтолом и 1-хлор-2-нафтолом соответственно, в присутствии водного раствора едкого натра:



Из синтезированных сульфозэфиров были испытаны как акарициды (на примере паутинного клещика, *Tetranychus urticae* Koch) 2-хлор-1-нафтиловые и 1-хлор-2-нафтиловые эфиры бутан-, бензол-, 4-хлорбензол- и бензилсульфокислот. Данные испытаний (см. экспериментальную часть) показывают, что 1-хлор-2-нафтиловые сульфозэфиры малоактивны, 2-хлор-1-нафтиловые сульфозэфиры проявляют высокую начальную активность, но по продолжительности действия уступают эталону—эфирсульфонату. В отличие от последнего, испытываемые соединения не показали овицидной активности. Заметного фотоцидного действия препаратов на растения не наблюдалось.

Экспериментальная часть

Исходные сульфохлориды получены известными способами: бутансульфохлорид—хлорированием в водной среде соответствующего тиоционата [4], бензил-, 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлориды—хлорированием в водной среде S-производных изотиомочевины [4, 5], циклогексансульфохлорид—сульфохлорированием циклогексана [6], 4-хлорбензолсульфохлорид—действием олеума и HCl на бензол [7], 2-хлор-1-нафтол и 1-хлор-2-нафтол—взаимодействием соответствующих нафтолов с гипохлоритом натрия [8].

α- и β-Нафтиловые сульфозэфиры. Смесь 0,01 моля нафтола, 0,01 моля сульфохлорида и 4 г 10%-ного водного раствора едкого натра нагревалась при 50—55° при перемешивании в течение 5—6 часов. После стояния в течение суток при комнатной температуре реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился над хлористым кальцием. После удаления эфира отгонкой остаток перекристаллизовывался из этанола или промывался петролевым эфиром. Жидкие суль-

Таблица 1

RSO ₂ C ₁₀ H ₇											
R	C ₁₀ H ₇	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	α-нафтил	71,2	—	186/10	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S	1,5710	1,1980	72,40	70,42	12,41	12,12
C ₆ H ₅	"	74,0	114	—	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S	—	—	—	—	10,90	11,28
C ₆ H ₅ CH ₂	"	39,3	—	—	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	—	—	—	—	10,38	10,74
C ₄ H ₉	β-нафтил	58,4	—	205/12	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S	1,5600	1,1805	72,31	70,42	12,52	12,12
C ₆ H ₅	"	100	105**	—	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂	"	64,0	65	—	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	—	—	—	—	10,23	10,74

* Полужидкая, липкая масса, очищена переосаждением водой из ацетонового раствора.

** По литературным данным т. пл. 105—107° [9].

Таблица 2

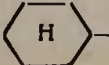
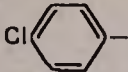
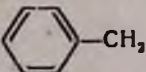
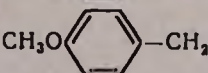
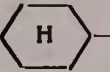
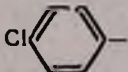
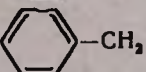
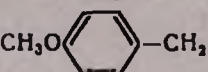
RSO ₂ C ₁₀ H ₆ Cl													
R	C ₁₀ H ₆ Cl	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			% смертности паутинного клещика через					
					эле- мент	найдено	вычис- лено	сутки		3 дня		5 дней	
								личинки	имаго	личинки	имаго	личинки	имаго
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C ₄ H ₉	2-хлор-1-нафтил	92,0	83	C ₁₄ H ₁₅ O ₃ SCl	Cl S	12,11 10,30	11,89 10,72	94,7	96,7	50,9	52,0	41,8	36,1
	"	46,5	36—37	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ SCl	Cl S	11,45 9,30	10,91 9,92	—	—	—	—	—	—

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C_6H_5	2-хлор-1-нафтил	81,2	91—92	$C_{16}H_{11}O_3SCl$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,52 \\ 10,60 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,14 \\ 10,05 \end{smallmatrix}$	88,8	98,0	33,0	52,6	66,1	34,1
	.	97,7	90	$C_{16}H_{10}O_3SCl_2$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20,78 \\ 9,12 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20,11 \\ 9,06 \end{smallmatrix}$	98,7	93,0	33,8	88,1	14,3	27,0
	.	97,4	92—93	$C_{17}H_{13}O_3SCl$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 10,99 \\ 10,00 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 10,68 \\ 9,62 \end{smallmatrix}$	85,8	85,5	48,0	87,2	22,8	29,8
	.	39,2	80—82	$C_{18}H_{14}O_3SNCl$	$\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3,64 \\ 7,26 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3,43 \\ 7,85 \end{smallmatrix}$	—	—	—	—	—	—
C_4H_9	1-хлор-2-нафтил	97,15	31—33	$C_{14}H_{15}O_3SCl$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,91 \\ 10,36 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,89 \\ 10,72 \end{smallmatrix}$	48,7	66,5	25,0	73,6	26,7	48,8
	.	77,5	57—59	$C_{16}H_{17}O_3SCl$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,27 \\ 10,31 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 10,91 \\ 9,92 \end{smallmatrix}$	—	—	—	—	—	—
C_6H_5	.	81,6	81	$C_{16}H_{11}O_3SCl$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,86 \\ 10,20 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 11,14 \\ 10,05 \end{smallmatrix}$	40,8	63,9	24,4	59,7	29,4	31,3
	.	90,65	95—97	$C_{16}H_{10}O_3SCl_2$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20,44 \\ 9,58 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20,11 \\ 9,06 \end{smallmatrix}$	18,7	55,4	29,5	54,1	12,1	39,4
	.	75,15	118—119	$C_{17}H_{13}O_3SCl$	$\begin{smallmatrix} Cl \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 10,51 \\ 9,25 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 10,68 \\ 9,62 \end{smallmatrix}$	8,6	35,3	12,6	29,1	16,4	27,5
	.	54,0	106—108	$C_{18}H_{14}O_3SNCl$	$\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3,83 \\ 7,05 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3,43 \\ 7,85 \end{smallmatrix}$	—	—	—	—	—	—
Этalon — „Эфирсульфонат“	(действ. начало — 20%; зеленое масло 60%; ОП 10—20%)							75,0	21,5	93,9	62,4	47,9	55,4
Контроль	зеленое масло (60% + ОП·10·40%)							16,3	45,7	11,8	28,7	17,3	29,6
таблица								—	—	11,3	28,2	—	—

фозфиры перегонялись в вакууме. Выходы и характеристика синтезированных эфиров приведены в таблице 1.

Хлорирование нафтиловых сульфозэфиров. Хлорирование велось аналогично хлорированию фениловых сульфозэфиров [2] при 95—100° в присутствии йода и в растворе ледяной уксусной кислоты или четыреххлористого углерода при охлаждении льдом, в присутствии и отсутствии йода. Во всех случаях получены смолообразные, трудноперегоняющиеся продукты с высоким содержанием хлора. Например, при хлорировании *n*-нафтилового эфира *n*-хлорбензолсульфокислоты в течение двух часов на кипящей водяной бане в присутствии следов йода продукт реакции (после промывки водой и петролевым эфиром) содержал 32,1% хлора (для моно-, ди-, трихлорнафтиловых сульфозэфиров вычислено соответственно 20,11, 27,48 и 33,64% Cl). В тех же условиях фениловые эфиры *n*-хлорбензол- и других сульфокислот хлорируются в основном до монохлорфенилового эфира [2].

2-Хлор-1-нафтиловые и 1-хлор-2-нафтиловые сульфозфиры. К эквимолекулярной (по 0,01 моля) смеси хлорнафтола и сульфохлорида постепенно, в течение получаса и при перемешивании прибавлялось эквивалентное количество 5—10%-ного водного раствора едкого натра. Перемешивание продолжалось еще 3—4 часа при комнатной температуре. Образовавшийся осадок сульфозфира промывался разбавленным раствором едкого натра, затем водой, сушился на воздухе и перекристаллизовывался из этанола. Выходы и характеристика полученных соединений приведены в таблице 2.

Акарицидные свойства хлорнафтиловых сульфозэфиров. Большинство синтезированных эфиров растворяется в минеральных маслах. Они были испытаны в виде минерально-масляного концентрата (20% действующего начала, 60%, зеленого масла, 20% ОП-10), а 1-хлор-2-нафтиловые эфиры *n*-хлорбензол- и бензилсульфокислот в виде 20% дуста на тальке.

Сильно зараженные паутинным клещиком растения опрыскивались ручным опрыскивателем (50 мл 0,2% по действующему началу водной эмульсии концентрата или суспензией смачивающегося порошка на два растения) или опыливались дустом (1 г на растение). Опыты ставились в двух повторениях. Каждый раз учитывался процент смертности клещика (личинок и имаго) на шести листьях. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Институт органической химии

АН АрмССР

Научно-исследовательский институт
защиты растений МСХ АрмССР

Поступило 31 VII 1965

ՍՈՒԼՖՈԹՅՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԸ

XIV. Մի քանի քլորնավրիլային սուլֆոէսթերների սինթեզ և նրանց
ակարիցիդային հառկայունները

2. Ց. Լուսյան, Գ. Մ. Մաքաչյան, Ռ. Մ. Խաչատրյան,
Ս. Ս. Բաբայան և Ս. Կ. Ուսայան

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի ակարիցիդ՝ էֆիրսուլֆոնատի համանմաններ ստանալու նպատակով սինթեզել ենք մի շարք սուլֆոթթուների ա- և ֆ-նավթիլալին էսթերներ և ուսումնասիրել նրանց քլորումը: Ցույց ենք տվել, որ այս դեպքում ռեակցիան ավելի խորն է ընթանում, քան ֆենալիլային սուլֆոէսթերների ժամանակ:

1-քլոր-2-նավթիլալին և 2-քլոր-1-նավթիլալին էսթերներ սինթեզել ենք քլորնավթիլների փոխազդեցությամբ, համապատասխան սուլֆոքլորիդների հետ նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի ներկայությամբ:

Փորձարկումները ցույց են տվել, որ 2-քլոր-1-նավթիլալին սուլֆոէսթերները, ի տարբերություն 1-քլոր-2-նավթիլալին էսթերների, օժտված են ակարիցիդային ակտիվությամբ, սակայն ավդեցության տեղողությամբ զիջում են էտալոնին՝ էֆիրսուլֆոնատին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Приб, Н. И. Грицай, Укр. хим. ж., 25, 758 (1959); О. А. Приб, Н. М. Василькевич, В. И. Галибей, Укр. хим. ж., 26, 750 (1960).
2. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, И. М. Рублева, ЖОХ, 26, 2579 (1956); В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 369 (1958).
3. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, А. А. Бабаян, А. К. Устян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 285 (1962).
4. T, B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
5. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
6. С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, П. О. Магалян, А. О. Ншанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 69 (1964).
7. F. Ullmann, I. Karselt, Ber., 40, 641 (1907).
8. Германский пат., 167458 (1904); [С., 1906, I, 1067].
9. M. Georgescu, Ber., 24, 416 (1891).

Синтезы некоторых тетразамещенных этилендиаминов

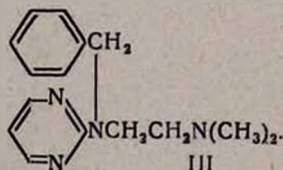
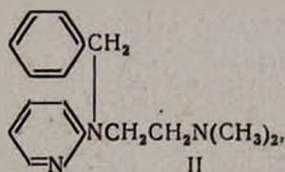
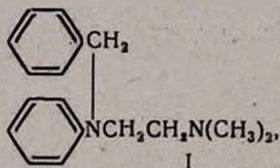
А. А. Ароян и М. А. Ирадян

Взаимодействием анилина с алкоксибензилхлоридами получено 8 4-алкоксибензилфениламинов. С целью испытания антигистаминных свойств взаимодействием алкоксибензилфениламинов с диалкиламиноалкилхлоридами в присутствии амида натрия синтезировано 16 тетразамещенных этилендиаминов. Цианэтированием 4-алкоксибензилфениламинов акрилонитрилом в среде уксусной кислоты синтезировано 4 N-β-цианэтил-N-4-алкоксибензилаанилина.

В течение последних десятилетий значительно возрос интерес к гистамину. Были проведены многочисленные исследования с целью выяснения его роли в организме. Участие гистамина в патогенезе многих болезней послужило причиной поисков средств, предотвращающих действие гистамина на организм [1].

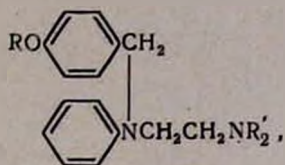
Впервые антигистаминные свойства были обнаружены у некоторых аминокислот (аргинин, гистидин, цистеин), у провитамина А (каротин), β-иона, цитраля [2]. Начиная с 1937 года был синтезирован ряд веществ, обладающих антигистаминной активностью, в большинстве являющихся производными этилендиамина.

При изучении литературы по вопросу связи химической структуры с антигистаминной активностью этих соединений выясняется, что все сравнительно активные антигистаминные соединения содержат бензильную группу; так например: антерган (I) (N-бензил-N-фенил-N',N'-диметилэтилендиамин), пирибензамин (II) (N-бензил-N-2-пиридил-N',N'-диметилэтилендиамин); гетерамин (III) (N-бензил-N-2-пиримидил-N',N'-диметилэтилендиамин) [3].



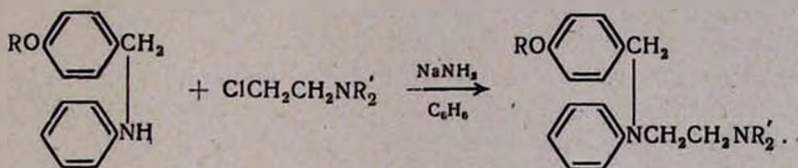
Введение в *п*-положение бензильного радикала метоксильной группы значительно увеличивает антигистаминную активность препаратов. Так, *п*-метоксибензильные аналоги пирибензамина (неоантерган) и гетерамина (неогетерамин) значительно превосходят по своей активности соответствующие бензильные производные [4].

Исходя из этих данных, мы предприняли синтез ряда замещенных этилендиаминов, содержащих алкоксибензильные радикалы с общей формулой:



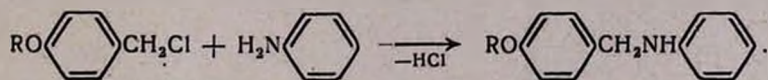
$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$; $R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

Синтез этих соединений проведен взаимодействием соответствующих 4-алкоксибензилфениламинов со свежеприготовленными диалкиламино-этилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного бензола:



Выходы составляют 50—55 %, причем, очень важно качество амида натрия. В отдельных синтезах амид натрия мы готовили непосредственно перед опытом действием натрия на жидкий аммиак в присутствии нескольких кристаллов нитрата трехвалентного железа; при этом выходы конечных диаминов увеличиваются на 5—6 %.

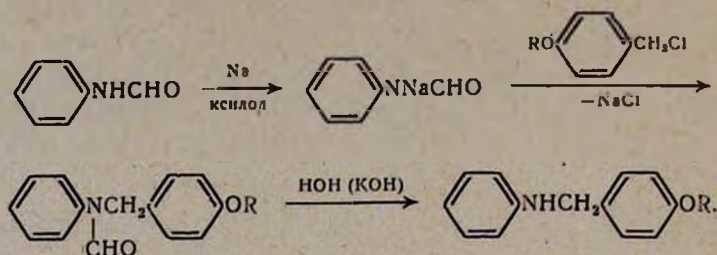
Исходные продукты для синтеза замещенных этилендиаминов 4-алкоксибензилфениламины синтезированы взаимодействием анилина с 4-алкоксибензилхлоридами:



Если при этом использовать эквивалентные количества исходных продуктов, то выходы алкоксибензилфениламинов составляют всего 20—25 %. Это объясняется большой реакционной способностью алкоксибензилхлоридов, в результате чего получается также и значительное количество *N*-бис-*n*-алкоксибензилзамещенных анилинов. Лучшие результаты получаются, когда анилин и 4-алкоксибензилхлорид применяются в соотношении 4:1; при этом выходы вторичных аминов составляют 60—70 %. Получение непрореагировавшего анилина обратно и возможность использовать его вторично делают этот метод более выгодным.

Синтез 4-алкоксибензилфениламинов был проведен нами также по схеме, исключающей возможность получения третичного амина. В среде абсолютного ксилола действием на форманилид натрием получается его натриевое производное. Последнее действием 4-алкоксибензилхлоридов

переводят в N-4-алкоксибензилформанилиды. В этой стадии выход составляет 30%. Гидролиз дизамещенного формамида 30%-ным раствором едкого кали приводит к вторичному амину с выходом 80—82%:

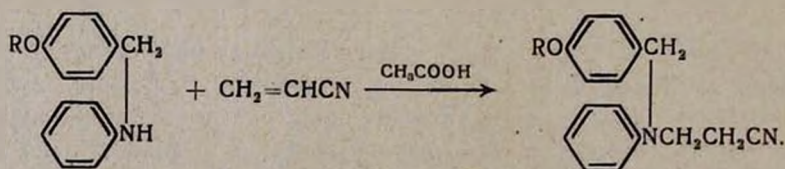


Сравнение физико-химических свойств и ИК-спектров полученных соединений и аминов, синтезированных непосредственным воздействием анилина на 4-алкоксибензилхлориды, показывает идентичность этих соединений.

Интересно отметить, что если первую стадию этой реакции проводить в среде абсолютного спирта или в смеси ксилола с небольшим количеством спирта, то вместо дизамещенного формамида получают 4-алкоксибензилэтиловые эфиры. Такое поведение 4-алкоксибензилхлоридов в среде этанола в присутствии веществ, создающих даже весьма слабую щелочную реакцию, наблюдается в некоторых других реакциях; в частности при получении нитрилов действием цианистого натрия или калия, в малоновом и ацетоуксусном синтезах и т. д. [5].

Синтезированные этилендиаминами представляют собой густые, желтые жидкости. Для проведения фармакологических испытаний действием эфирного раствора хлористого водорода получены их хлоргидраты; элементарный анализ этих солей показывает, что они являются моноклоргидратами.

4-Алкоксибензилфениламины использованы нами также в реакции цианэтилирования. Для этой цели они введены во взаимодействие с акрилонитрилом в среде уксусной кислоты:



Выходы аминонитрилов составляют 55—60%.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензилфениламины. Смесь 74,4 г (0,8 моля) анилина и 0,2 моля 4-алкоксибензилхлорида [6] нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов, затем приливают 100 мл 10%-ного раствора едкого натра. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют

эфиром. Последний присоединяют к основному продукту и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, и остаток перегоняют в вакууме. Формулы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных 4-алкоксибензилфениламинов приведены в таблице 1.

N-4-Метоксибензилформанилид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 100 мл абсолютного ксилола, 16,5 г (0,135 моля) форманилида и нагревают до его растворения. Затем маленькими кусочками прибавляют 3,7 г (0,16 г-ат) натрия, при перемешивании нагревают на водяной бане до растворения последнего и из капельной воронки приливают 25,7 г (0,16 моля) 4-метоксибензилхлорида. Нагревание на водяной бане и перемешивание продолжают еще 5—6 часов, после чего приливают 50 мл воды, маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. N-4-Метоксибензилформанилид перегоняется при 193—195°/1 мм. Выход 30,7%; d_4^{20} 1,1580; n_D^{20} 1,5939. M_{RD} найдено 70,52; вычислено 69,23. Найдено %: С 74,42; Н 6,10; N 5,62. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 74,66; Н 6,26; N 5,80.

N-4-Этоксibenзилформанилид получен аналогичным образом из форманилида, натрия и 4-этоксibenзилхлорида. Т. кип. 206—208/1 мм. Выход 38,2%; d_4^{20} 1,1296; n_D^{20} 1,5882. M_{RD} найдено 76,09, вычислено 73,85. Найдено %: С 75,09; Н 6,56; N 5,25. $C_{16}H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 75,26; Н 6,71; N 5,48.

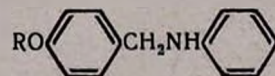
Гидролиз N-4-алкоксибензилформанилидов. Смесь 70 мл 30%-ного раствора едкого кали и 0,12 моля N-4-алкоксибензилформанилида кипятят в течение 15—20 часов. Затем экстрагируют маслянистый слой эфиром, эфирный раствор высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

4-Метоксибензилфениламин перегоняется при 172—175°/1 мм. Выход 80,1%; т. пл. 56—57°.

4-Этоксibenзилфениламин перегоняется при 187—189°/4 мм. Выход 81,3%; т. пл. 63—64°.

N-4-Алкоксибензил-N'-фенил-N'-диалкилэтилендиаминны. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 60 мл абсолютного бензола, 6,2 г (0,16 моля) измельченного амида натрия, 0,06 моля 4-алкоксибензилфениламина и при перемешивании из капельной воронки приливают 0,1 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилхлорида. Смесь перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. По охлаждении из капельной воронки осторожно приливают 30 мл воды, отделяют бензольный слой, а водный несколько раз экстрагируют бензолом. Бензольные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняют в вакууме.

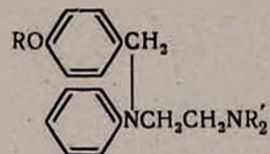
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. хлор- гидрата в °C
							найдено	вычислено	С		Н		N		
									найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
CH ₃ *	77,4	175—178/2	59	C ₁₄ H ₁₅ ON	—	—	—	—	79,19	78,83	7,40	7,08	6,87	6,58	155—156
C ₂ H ₅ **	67,3	180—183/3	65	C ₁₅ H ₁₇ ON	—	—	—	—	79,30	79,29	7,42	7,54	6,79	6,21	142—143
C ₂ H ₇	76,4	189—192/3	69	C ₁₆ H ₁₉ ON	—	—	—	—	79,34	79,64	8,18	7,93	5,98	5,80	148—149
изо-C ₃ H ₇	63,6	181—182/2	43	C ₁₆ H ₁₉ ON	1,0652	1,5853	75,96	75,22	80,13	79,64	8,37	7,93	5,97	5,80	179—180
C ₄ H ₉	68,3	195—198/3	—	C ₁₇ H ₂₁ ON	1,0630	1,5787	79,58	78,75	79,66	79,96	8,00	8,29	5,23	5,48	150—151
изо-C ₄ H ₉	67,0	190—193/3	47	C ₁₇ H ₂₁ ON	—	—	—	—	80,42	79,96	8,55	8,29	5,81	5,48	146—147
C ₅ H ₁₁	56,4	201—204/3	—	C ₁₈ H ₂₃ ON	1,0597	1,5720	83,645	83,37	80,57	80,25	8,94	8,60	4,95	5,20	147—148
изо-C ₅ H ₁₁	70,4	197—199/2	—	C ₁₈ H ₂₃ ON	1,0609	1,5730	83,665	83,37	80,50	80,25	8,37	8,60	5,08	5,20	145—146

* По литературным данным [7] т. пл. 64°.

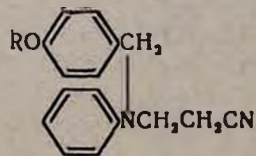
** По литературным данным [8] т. пл. 65°.



R	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- гидрата в °C
							найдено	вычислено	С		Н		N		
									найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
CH ₃ *	CH ₃	54,8	198—201/3	C ₁₈ H ₂₄ ON ₂	1,0657	1,5808	88,88	89,16	75,58	76,01	8,59	8,50	9,60	9,85	161—162
C ₂ H ₅	CH ₃	53,4	194—197/2	C ₁₉ H ₂₆ ON ₂	1,0456	1,5740	94,18	93,78	76,61	76,47	9,04	8,78	9,40	9,38	177—178
C ₃ H ₇	CH ₃	64,5	205—208/2	C ₂₀ H ₂₈ ON ₂	1,0374	1,5670	98,39	98,40	76,83	76,88	8,66	9,03	9,01	8,96	169—170
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	51,6	196—198/1	C ₂₀ H ₂₈ ON ₂	1,0376	1,5632	97,85	98,40	76,56	76,88	9,14	9,03	9,17	8,96	160—161
C ₄ H ₉	CH ₃	54,2	219—222/3	C ₂₁ H ₃₀ ON ₂	1,0089	1,5600	103,02	103,02	77,09	77,25	9,52	9,26	9,12	8,58	164—165
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	56,2	202—204/1	C ₂₁ H ₃₀ ON ₂	1,0017	1,5532	103,33	103,02	77,41	77,25	9,05	9,26	8,75	8,58	168—169
C ₅ H ₁₁	CH ₃	53,4	218—220/1	C ₂₂ H ₃₂ ON ₂	1,0051	1,5572	108,96	107,64	77,88	77,60	9,85	9,47	8,05	8,22	—
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	52,3	217—220/3	C ₂₂ H ₃₂ ON ₂	0,9899	1,5506	110,08	107,64	77,45	77,60	9,22	9,47	8,50	8,22	—
CH ₃	C ₂ H ₅	55,1	202—204/3	C ₂₀ H ₂₈ ON ₂	1,0334	1,5640	98,33	98,40	76,85	76,88	8,67	9,03	9,16	8,96	136—137
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50,6	209—211/2	C ₂₁ H ₃₀ ON ₂	1,0239	1,5590	102,95	103,02	76,79	77,25	9,10	9,26	8,35	8,58	170—172
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	55,5	205—207/1	C ₂₂ H ₃₂ ON ₂	1,0122	1,5555	107,90	107,64	77,80	77,60	10,17	9,47	8,56	8,22	141—142
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	53,1	208—209/2	C ₂₂ H ₃₂ ON ₂	1,0207	1,5580	107,55	107,64	77,37	77,60	9,35	9,47	8,49	8,22	131—132
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	53,0	223—226/3	C ₂₃ H ₃₄ ON ₂	1,0046	1,5588	113,91	112,26	77,33	77,91	9,60	9,66	8,35	7,90	138—139
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	55,3	202—204/1	C ₂₃ H ₃₄ ON ₂	0,9989	1,5589	113,58	112,26	77,91	77,91	9,29	9,66	8,15	7,90	169—170
C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	61,8	230—233/1	C ₂₄ H ₃₆ ON ₂	0,9977	1,5510	117,86	116,88	77,95	78,24	10,30	9,84	8,07	7,61	—
изо-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	58,2	227—230/3	C ₂₄ H ₃₆ ON ₂	0,9941	1,5500	118,11	116,88	78,69	78,24	9,91	9,84	7,67	7,61	153—154

* По литературным данным [9] т. кип. 219—221°/12 мм.

Таблица 3



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- гидрата в °C
						найдено	вычислено	C		H		N		
								найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
CH ₃	64,6	219—222/1	C ₁₇ H ₁₈ ON ₂	1,1290	1,5991	79,73	78,76	76,85	76,66	7,19	6,81	10,35	10,51	124—125
C ₂ H ₅	56,1	226—229/1	C ₁₈ H ₂₀ ON ₂	1,1005	1,5856	82,41	83,41	77,25	77,11	7,19	7,19	10,30	9,99	126—127
C ₃ H ₇	57,4	228—231/1	C ₁₉ H ₂₂ ON ₂	1,0939	1,5772	89,21	88,06	77,90	77,51	7,88	7,53	9,71	9,51	127—129
н-изо-C ₃ H ₇	45,2	227—230/1	C ₁₈ H ₂₂ ON ₂	1,0865	1,5772	89,79	88,06	77,20	77,51	7,60	7,53	9,61	9,51	122—123

При работе со свежеприготовленным амидом натрия поступают следующим образом. Получают амид натрия по известной прописи из 20—25 мл жидкого аммиака и 3,7 г (0,16 г-ат) натрия в присутствии нескольких кристаллов нитрата трехвалентного железа. По испарении при комнатной температуре аммиака приливают 60 мл абсолютного бензола и продолжают опыт по вышеприведенной прописи. Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

N- β - Цианэтил-N-4-алкоксибензиланилины. Смесь 0,1 моля 4-алкоксибензилфениламина, 0,2 моля акрилонитрила и 30 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на сплаве Вуда, сохраняя температуру бани 125—130° в течение 6—7 часов. Затем отгоняют избыток акрилонитрила и уксусной кислоты и остаток перегоняют в вакууме.

Формулы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа полученных N- β -цианэтил-N-4-алкоксибензиланилинов приведены в таблице 3.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 7 XI 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԱՌԱՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2. Ա. Հաղորդած և Մ. Ա. Իրազյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մի շարք հիվանդությունների պաթոգենեզում հիստամինի մասնակցությունը պատճառ դարձավ, որպեսզի սինթեզվեն որոշ հակահիստամինային միացությունների անվան տակ հայտնի դեղամիջոցներ: Նրանց մի մասն իրենցից ներկայացնում է էթիլէնդիամինի քառատեղակաված ածանցյալներ:

Հիմնվելով օգտագործվող հակահիստամինային միացությունների կառուցվածքի և ակտիվության վերաբերյալ գրականության որոշ տվյալների վրա, մենք նպատակահարմար համարեցինք սինթեզել էթիլէնդիամինի այնպիսի քառատեղակաված ածանցյալներ, որոնք պարունակեն 4-ալկոքսիբենզիլ ռադիկալներ:

Իբրև ելանյութ ծառայող 4-ալկոքսիբենզիլֆենիլամիններ ստացել ենք անիլինի և 4-ալկոքսիբենզիլբրոմիդների անմիջական փոխազդեցությամբ: Այդ ամինները սինթեզել ենք նաև ֆորմանիլիդի նատրիումական ածանցյալի և ալկոքսիբենզիլբրոմիդների փոխազդեցությամբ ու ստացված 4-ալկոքսիբենզիլֆենիլֆորմամիդների հիդրոլիզով:

Քառատեղակաված էթիլէնդիամինները 51,2—55% ալքերով սինթեզել ենք 4-ալկոքսիբենզիլանիլինների և դիալկիլամինաէթիլբրոմիդների փոխազդեցությամբ, բենզոլի միջավայրում, նատրիումի ամիդի ներկայությամբ: Ուսումնասիրել ենք նաև ակրիլանիտրիլի միջոցով քացախաթթվի միջավայրում 4-ալկոքսիբենզիլանիլինների ցիանէթիլումը:

Այսպիսով սինթեզել ենք 8 4-ալկորսիրենզիլանիլիններ, 16 քառատեղակաված էթիլենդիամիններ և 4 ցիանէթիլ ալկորսիրենզիլանիլիններ, որոնց ֆորմուլաները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. A. Drogstodt, Am. J. Physiol., 102, 512 (1932); J. Pharmacol., 57, 419 (1936).
2. S. Edlbaher, P. Jucker, Z. physiol. Chem., 247, 63 (1937); С. Д. Балаховский, Клиническая медицина, 13, 392 (1935); 1, 3 (1941); Бюлл. exper. биологии и мед., т. 19 (1945).
3. P. Chauchard, Rev. sci., 1943, 466; S. Fridleander, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 62, 65 (1946); W. H. Felstone, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 63, 159 (1946).
4. D. Bovet, Compt. rend. soc. biol., 138, 99 (1944); D. Reinhard, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 66, 512 (1947).
5. А. Л. Мнджоян, В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН, 8, 37 (1955). А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 157 (1961).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ, 36, 21 (1952); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 275 (1960).
7. L. Zechmeister, J. Truka, Ber., 63, 2883 (1930).
8. A. Fritsch, Lieb. Ann., 315, 140 (1901).
9. Английский пат., 604.363 (1948), [С. А., 43, 683с (1949)].

УДК 541.69+547.288.3+547.298.61+547.72+547.82

Исследования в области производных фурана

XXXI. Некоторые гидразидо-гидразоны и N,N'-диацилгидразины как возможные противотуберкулезные вещества

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хоренян,
 А. Г. Калайджян, Л. А. Колотян, А. А. Санасарян, Л. Д. Журули,
 С. Г. Карагезян и В. Г. Сарафян

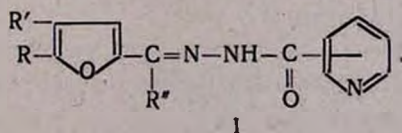
С целью исследования противотуберкулезных свойств получено 42 гидразидо-гидразона изомерных α , β и γ -пиридинкарбоновых кислот и 5 и 4,5-замещенных 2-ацетил-, 2-формилфуранов. Получен также ряд диацилгидразонов α , β и γ -пиридинкарбоновых и 5- и 4,5-замещенных фуранкарбоновых кислот и N,N'-диацилгидразинов симметричного и несимметричного строения, не описанных в литературе.

Изучение *in vitro* противотуберкулезных свойств гидразидо-гидразонов показало, что наиболее активны производные изоникотиновой кислоты, пиколиноилпроизводные действуют несколько слабее, а гидразидо-гидразоны никотиновой кислоты почти не активны. Удлинение углеродной цепи алкоксирадикала бензольного кольца в 5-ом положении фуранового цикла повышает противотуберкулоstaticкую активность соединений. Введение фуранового кольца в строение гидразидов α , β и γ -пиридинкарбоновых кислот не вносит заметных изменений в активность последних. В N,N'-диацилгидразинах наиболее активны также изоникотиноилпроизводные. Замена в них фуранового кольца пиридиновым не приводит к повышению активности. Противотуберкулезное действие в ряду производных α , β и γ -пиридинкарбоновых кислот меняется с закономерностью, присущей предыдущим группам.

Среди производных фурана встречаются соединения, обладающие способностью тормозить развитие микроорганизмов.

Исследования зарубежных [1] и советских авторов [2], в том числе и работы, проведенные в нашем институте [3, 4], показали, что препараты, содержащие фурановое кольцо, проявляют значительную активность в отношении возбудителя туберкулеза. Наши исследования по изучению противотуберкулезной активности гидразидо-гидразонов изомерных α , β и γ -пиридинкарбоновых кислот и 5- и 4,5-замещенных фурфурола и 2-ацетилфурана выявили соединения с высокой противотуберкулезной активностью, действующие в разведениях 1/5—1/10 млн. Токсичность этих препаратов незначительная. Одно из активных соединений этого ряда, названное армазидом, в настоящее время подробно исследуется для передачи на клинические испытания.

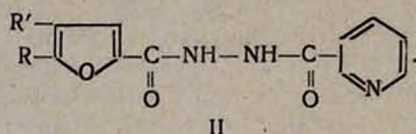
Настоящая работа является продолжением исследований по изысканию новых противотуберкулезных соединений в ряду производных фурана. Получены гидразидо-гидразоны с общей формулой 1:



Взаимодействием п-алкоксибензилхлоридов с метиловым эфиром фуран-2-карбоновой кислоты в среде сероуглерода в присутствии безводного хлористого цинка получены промежуточные 5-замещенные эфиры (табл. 1), которые после щелочного омыления (табл. 2) декарбоксилировались до соответствующих 2-п-алкоксибензилфуранов (табл. 3). Из дизамещенных фурана получено 4-бензил-5-метилпроизводное [5], которое также подвергалось декарбоксилированию. 5- и 4,5-Замещенные фураны формилировались и ацетилировались (табл. 4,5) и вводились в реакцию с гидразидами α -, β - и γ -пиридинкарбоновых кислот. Взаимодействием хлорбензола с метиловым эфиром 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты в присутствии безводного хлористого алюминия получено 5-п-хлорбензилпроизводное. Последнее таким же путем переводилось в гидразидо-гидразоны.

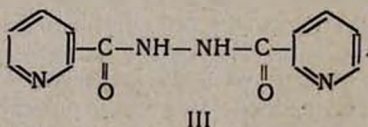
Синтезировано 42 конечных продукта, формулы которых и некоторые характеризующие их данные сведены в таблицу 6.

Кроме гидразидо-гидразонов получен ряд N,N'-диацилгидразинов α -, β - и γ -пиридинкарбоновых и 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот II:



Вещества получены действием хлорангидридов соответствующих фуран-2-карбоновых кислот [3] на гидразиды изомерных α -, β - и γ -пиридинкарбоновых кислот (табл. 7).

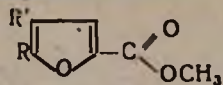
С целью исследования влияния второго пиридинильного остатка на противотуберкулезную активность гидразидов получена небольшая группа N,N'-диацилгидразинов симметричного и несимметричного строения III:



Этот ряд веществ получен действием хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот на гидразиды этих же кислот (табл. 8).

В экспериментальной части из гидразидо-гидразонов описывается способ получения 5-п-этоксibenзилпроизводного; по тому же методу получены все остальные соединения этого ряда. Из N,N'-диацилгидразинов приводятся описания получения 5-метил-4-бензилпроизводного и N,N'-бис-пиколиноилгидразида.

Туберкулостатическая активность всех указанных групп соединений изучалась *in vitro* на 3-х штаммах туберкулезных микобактерий и на одном штамме БЦЖ (шт. 67).



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
								вычислено	найдено	C		H		Cl	
										вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
<i>n</i> -C ₁₀ H ₈ CH ₂	H	61,3	178—179/3	36—37	C ₁₃ H ₁₁ O ₃ Cl	—	—	—	—	62,28	62,13	4,40	4,51	14,16	14,01
<i>n</i> -C ₈ H ₇ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	50,5	176—178/3	—	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	1,1704	1,5588	65,05	67,91	68,27	68,18	5,73	5,61	—	—
<i>n</i> -C ₇ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	46,8	183—185/3	—	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	1,1475	1,5475	69,68	71,99	69,21	69,43	6,19	6,38	—	—
<i>n</i> -C ₇ H ₇ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	50,2	189—190/3	—	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	1,1232	1,5435	74,29	77,03	70,05	70,19	6,61	6,40	—	—
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	51,5	196—198/3	—	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	1,1184	1,5420	78,91	81,14	70,82	70,60	6,94	7,06	—	—
<i>n</i> -C ₃ H ₁₁ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	49,2	210—211/3	—	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	1,0992	1,5368	83,53	85,88	71,56	71,43	7,33	7,12	—	—
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	85,2	161—162/2	—	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	1,4110	1,5542	63,41	64,68	73,02	73,11	6,13	5,75	—	—

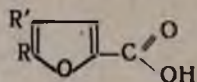


Таблица 2

R	R'	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
					C		H		Cl	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
<i>n</i> -C ₁₀ H ₈ CH ₂	H	90,3	98—99	C ₁₂ H ₉ O ₃ Cl	60,89	60,71	3,83	3,81	15,00	15,11
<i>n</i> -C ₈ H ₇ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	83,4	124—125	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	67,24	67,45	5,20	5,09	—	—
<i>n</i> -C ₇ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	85,3	148—149	C ₁₄ H ₁₃ O ₄	68,27	68,17	5,73	5,85	—	—
<i>n</i> -C ₇ H ₇ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	82,3	111—112	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	69,21	69,35	6,19	6,32	—	—
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	83,5	125—126	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	70,06	69,96	6,61	6,74	—	—
<i>n</i> -C ₃ H ₁₁ OC ₂ H ₄ CH ₂	H	81,4	117—118	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	70,82	70,69	6,99	6,77	—	—
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	90,3	134—135	C ₁₃ H ₁₃ O ₃	72,21	72,38	5,59	5,49	—	—

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂	H	93,9	119—120/3	C ₁₁ H ₉ OCl
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	81,5	122—123/2	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	90,4	123—125/2	C ₁₃ H ₁₄ O ₂
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	92,8	135—136/2	C ₁₄ H ₁₆ O ₂
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	94,5	142—144/2	C ₁₅ H ₁₈ O ₂
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	90,5	151—153/2	C ₁₆ H ₂₀ O ₂
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	89,5	122—124/15	C ₁₂ H ₁₂ O

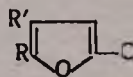
Таблица 3



d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		А н а л и з в %					
		вычислено	найдено	С		Н		Cl	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1,1189	1,4482	52,72	52,02	68,58	68,45	4,70	4,83	18,42	18,50
1,1065	1,5484	54,06	54,17	76,58	76,82	6,42	6,44	—	—
1,0683	1,5400	58,78	59,38	77,18	77,09	6,98	6,84	—	—
1,0519	1,5330	63,40	63,81	77,73	77,74	7,45	7,25	—	—
1,0355	1,5278	68,02	68,45	78,23	78,30	7,87	7,73	—	—
1,0239	1,5238	72,64	72,99	78,66	78,55	8,24	8,31	—	—
0,9871	1,5415	52,52	54,86	83,68	83,60	7,02	7,06	—	—



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	Молекулярная формула
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂	H	73,4	176—178/3	39—40	C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	72,5	190—192/3	—	C ₁₃ H ₁₂ O ₃
<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	81,5	186—188/3	—	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	79,7	208—210/3	37—38	C ₁₆ H ₁₆ O ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	81,2	190—192/3	42—43	C ₁₆ H ₁₈ O ₃
<i>n</i> -C ₂ H ₁₁ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	80,7	198—199/3	44—46	C ₁₇ H ₂₀ O ₃
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	87,5	171—172/5	—	C ₁₃ H ₁₂ O ₃



<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂	H	70,3	171—172/2	34—35	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ Cl
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	50,3	191—192/2	—	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	51,8	175—178/2	—	C ₁₅ H ₁₆ O ₃
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	63,2	185—187/2	—	C ₁₆ H ₁₈ O ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	65,5	189—190/2	—	C ₁₇ H ₂₀ O ₃
<i>n</i> -C ₂ H ₁₁ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	67,1	193—195/2	48—50	C ₁₈ H ₂₂ O ₃
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	40,7	163—165/2	—	C ₁₄ H ₁₄ O ₂



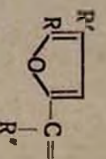
Таблица 4

d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		А н а л и з %					
		вычислено	найдено	С		Н		Cl	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
—	—	—	—	65,34	65,63	4,11	4,30	16,07	15,94
1,1767	1,5904	58,79	62,04	72,22	72,32	5,59	5,53	—	—
1,1930	1,5768	63,41	63,94	73,01	73,16	6,13	5,95	—	—
—	—	—	—	73,75	73,35	6,60	6,75	—	—
—	—	—	—	74,40	74,54	7,03	7,21	—	—
—	—	—	—	74,98	75,12	7,40	7,26	—	—
1,1182	1,5869	57,15	60,17	77,98	77,73	6,03	6,20	—	—



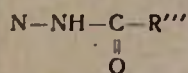
Таблица 5

—	—	—	—	66,52	66,39	4,72	4,88	15,12	15,30
1,1405	1,5750	63,71	66,71	73,04	73,45	6,08	6,09	—	—
1,1283	1,6502	68,03	70,01	73,75	73,58	6,60	6,49	—	—
1,1177	1,5558	72,65	74,27	74,40	74,58	7,02	7,15	—	—
1,0909	1,5508	77,63	79,63	74,98	74,94	7,40	7,58	—	—
—	—	—	—	75,50	75,14	7,75	7,72	—	—
1,1011	1,5720	61,77	61,02	78,48	78,29	6,58	6,72	—	—

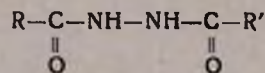


R	R'	R''	R'''	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А и	
							вычис- лено	найдено
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	44,8	153—155	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ ClO ₂	63,62	63,60
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	61,3	186—188	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ ClO ₂	63,62	63,48
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	60,2	190—191	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ ClO ₂	63,62	63,74
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-C ₃ H ₄ N	35,1	125—127	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ ClO ₂	64,50	64,42
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	70,3	112—115	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ ClO ₂	64,50	64,42
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	61,1	150—152	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ ClO ₂	64,50	64,40
n-ClC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	76,6	156—158	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	68,04	67,96
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	74,2	154—156	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	68,04	68,26
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	80,6	189—191	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	68,04	67,94
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-C ₃ H ₄ N	30,4	110—112	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,75	68,60
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	76,9	127—129	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,75	68,57
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	76,5	116—118	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,75	68,81
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	62,5	121—123	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,75	68,56
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	67,5	149—150	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,75	68,52
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	70,0	168—170	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,75	69,01
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-C ₃ H ₄ N	48,1	106—108	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,41	69,50
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	64,4	125—127	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,41	69,40
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	69,3	135—137	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,41	69,39
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	55,3	134—136	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,41	69,29
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	61,2	116—118	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,41	69,21
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	88,3	165—166	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,41	69,59
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-C ₃ H ₄ N	32,3	219—220	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,99	69,92
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	45,6	125—127	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,99	69,93
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	52,4	130—132	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,99	69,83
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	62,8	145—146	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,99	70,17
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	63,5	135—137	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,99	70,13
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	75,8	159—161	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,99	70,02
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	α-C ₃ H ₄ N	76,0	116—118	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,56	70,50
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	65,5	132—134	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,56	70,29
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	70,4	138—140	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,56	70,75
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	63,4	116—118	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,56	70,33
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	73,9	140—142	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,56	70,36
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	79,1	149—151	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,56	70,60
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	α-C ₃ H ₄ N	35,4	111—113	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	71,08	70,86
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	42,4	120—121	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	71,08	70,99
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	49,9	134—136	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	71,08	70,80
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	α-C ₃ H ₄ N	83,3	183—184	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂	71,45	71,26
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	β-C ₃ H ₄ N	80,4	190—190,5	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂	71,45	71,64
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	H	H	γ-C ₃ H ₄ N	81,7	213,5—214	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂	71,45	71,19
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	H	α-C ₃ H ₄ N	65,0	139—140	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	72,05	72,17
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₃	β-C ₃ H ₄ N	70,3	149—150	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	72,05	72,34
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₃	γ-C ₃ H ₄ N	72,2	202—203	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	72,05	72,00

Таблица 6



а л и з в $\frac{0}{0}$ $\frac{0}{0}$						Бактериостатическая активность в разведении 1×10				Однократно переносимая доза в мг/мышь
H		N		Cl		шт. Akademia	шт. H ₃₇ Rv	шт. Bov 8	Б.Ц.Ж 67	
вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но					
4,15	4,37	12,36	12,20	10,43	10,25	500 000	500 000	500 000	500 000	50
4,15	4,43	12,36	12,28	10,43	10,63	10 000	10 000	10 000	10 000	10
4,15	4,21	12,36	12,53	10,43	10,21	500 000	500 000	500 000	500 000	50
4,55	4,75	11,87	11,75	10,02	10,05	500 000	500 000	500 000	500 000	2
4,55	4,63	11,87	11,66	10,02	10,04	10 000	10 000	10 000	10 000	10
4,55	4,75	11,87	11,96	10,02	10,10	200 000	200 000	200 000	200 000	100
5,11	5,09	12,53	12,46			500 000	500 000	500 000	500 000	25
5,11	5,23	12,53	12,73			5 000	5 000	5 000	5 000	5
5,11	5,18	12,53	12,33			1 000000	1 000000	1 000 000	1 000000	200
5,48	5,70	12,03	12,02			500 000	500 000	500 000	500 000	10
5,48	5,31	12,03	12,00			10 000	10 000	10 000	10 000	5
5,48	5,36	12,03	11,90			1 000000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	50
5,48	5,64	12,03	12,06			1 000000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5
5,48	5,81	12,03	11,89			10 000	10 000	10 000	10 000	20
5,48	5,79	12,03	11,97			5 000000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	20
5,82	5,77	11,56	11,38			1 000000	1 000 000	1 000 000	500 000	5
5,82	6,10	11,56	11,67			10 000	10 000	10 000	5 000	20
5,82	5,86	11,56	11,76			5 000 000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	20
5,82	5,84	11,56	11,76			5 000 000	5 000 000	5 000 000	2 000 000	5
5,82	5,80	11,56	11,68			20 000	20 000	20 000	10 000	20
5,82	5,78	11,56	11,44			5 000 000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	20
6,14	6,06	11,13	11,35			5 000 000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	20
6,14	6,42	11,13	11,20			20 000	20 000	20 000	10 000	20
6,14	6,06	11,13	11,08			5 000 000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	50
6,14	6,11	11,13	10,87			500 000	500 000	500 000	500 000	10
6,14	6,13	11,13	10,87			10 000	10 000	10 000	10 000	20
6,14	6,05	11,13	11,40			5 000000	5 000 000	5 000 000	2 000 000	5
6,44	6,33	10,73	10,95			500 000	500 000	500 000	100 000	20
6,44	6,60	10,73	10,57			10 000	10 000	10 000	10 000	20
6,44	6,24	10,73	10,79			2 000000	2 000 000	2 000 000	2 000 000	20
6,44	6,69	10,73	10,79			1 000000	1 000 000	1 000 000	500 000	20
6,44	6,48	10,73	11,00			50 000	50 000	50 000	50 000	5
6,44	6,48	10,73	10,99			5 000000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	20
6,71	6,52	10,36	10,16			200 000	200 000	200 000	200 000	2
6,71	6,85	10,36	10,17			20 000	20 000	20 000	20 000	20
6,71	6,77	10,36	10,59			5 000000	5 000 000	5 000 000	5 000 000	20
6,36	5,08	13,16	13,50			1 000000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	25
6,36	5,80	13,16	13,16			10 000	10 000	10 000	10 000	20
6,36	5,19	13,16	13,09			5 000000	5 000 000	5 000 000	2 000 000	200
6,74	5,33	12,60	12,60			2 000000	2 000 000	2 000 000	1 000 000	200
6,74	5,40	12,60	12,95			2 000	2 000	2 000	2 000	10
6,74	5,46	12,60	12,24			5 000000	5 000 000	5 000 000	2 000 000	200

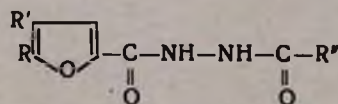


R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %				
					С		Н		вычис- лено
					вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	
$\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	$\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	37,1	127—129	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59,49	59,61	4,16	4,46	23,13
$\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	$\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	35,2	215—116	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59,49	59,54	4,16	4,03	23,13
$\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	$\gamma\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	16,9	208—209	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59,49	59,26	4,16	4,35	23,13
$\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	$\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	25,6	208—210	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59,49	59,13	4,16	4,42	23,13
$\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	$\gamma\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	20,2	185—187	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59,49	59,41	4,16	4,28	23,13
$\gamma\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	$\gamma\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$	17,5	196—198	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59,49	59,83	4,16	4,32	23,13

Таблица 8

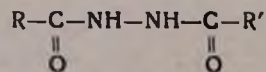
№	Бактериостатическая активность в разведении 1×10				Одновременно переносимая доза в μg мыш.
	шт. Akademia	шт. H_2Rv	шт. Bov 8	Б.Ц.Ж. 67	
найлено					
23,40	200000	200000	200000	200000	2
23,27	200000	200000	200000	200000	10
22,96	500000	500000	500000	1000000	10
23,10	10000	10000	10000	10000	50
23,25	200000	200000	200000	200000	50
23,32	1000000	1000000	1000000	1000000	5

Таблица 7



R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	А н а л и з в %						Бактериостатическая активность в разведении 1 × 10				Одновременно переносимая доза в мг/мышь
						С		Н		N		Acad.	H ₃₇ Rv	Bov 8	БЛЖ 67	
						вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено					
CH ₃	H	α-C ₃ H ₄ N	90,8	225—226	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃	58,78	58,77	4,51	4,59	17,13	17,37	200 000	200 000	200 000	200 000	2
CH ₃	H	β-C ₃ H ₄ N	72,1	220—221	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃	58,78	58,68	4,51	4,47	17,13	17,23	50 000	50 000	50 000	20 000	5
CH ₃	H	γ-C ₃ H ₄ N	26,6	222—223	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃	58,78	58,94	4,51	4,76	17,13	17,32	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5
C ₂ H ₅	H	α-C ₃ H ₄ N	64,6	175—176	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,22	60,25	5,05	5,35	16,20	16,42	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5
C ₂ H ₅	H	β-C ₃ H ₄ N	55,7	188—189	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,22	60,36	5,05	5,29	16,20	16,31	10 000	10 000	10 000	10 000	5
C ₂ H ₅	H	γ-C ₃ H ₄ N	43,2	170—171	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,22	60,42	5,05	5,25	16,20	16,02	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5
C ₆ H ₅ CH ₂	H	α-C ₆ H ₄ N	73,6	191—193	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃	67,28	67,05	4,70	4,91	13,07	13,20	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	20
C ₆ H ₅ CH ₂	H	β-C ₆ H ₄ N	59,3	205—207	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃	67,28	67,41	4,70	4,59	13,07	13,16	10 000	10 000	10 000	10 000	20
C ₆ H ₅ CH ₂	H	γ-C ₆ H ₄ N	37,2	149—150	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃	67,28	67,42	4,70	4,53	13,07	12,96	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5
CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	α-C ₆ H ₄ N	81,0	189—190	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	68,05	68,22	5,10	5,42	12,53	12,56	500 000	500 000	500 000	500 000	100
CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	β-C ₆ H ₄ N	71,8	180—182	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	68,05	67,94	5,10	5,39	12,53	12,66	10 000	10 000	10 000	10 000	20
CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	γ-C ₆ H ₄ N	54,5	111—113	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	68,05	68,17	5,10	5,24	12,53	12,25	2 000 000	2 000 000	2 000 000	1 000 000	5
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	α-C ₆ H ₄ N	68,2	133—134	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₄	64,94	64,72	4,87	5,07	11,96	11,73	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	100
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	β-C ₆ H ₄ N	57,2	187—188	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₄	64,94	64,87	4,87	5,18	11,96	11,60	20 000	20 000	20 000	10 000	20
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	γ-C ₆ H ₄ N	22,7	165—166	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₄	64,94	64,81	4,87	5,10	11,96	11,66	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	100
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	α-C ₆ H ₄ N	83,8	176—177	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	68,02	67,97	5,11	5,24	12,53	12,68	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	20
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	β-C ₆ H ₄ N	55,5	184—186	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	68,02	68,21	5,11	5,36	12,53	12,66	20 000	20 000	20 000	20 000	20
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	γ-C ₆ H ₄ N	43,8	116—118	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	68,02	68,24	5,11	5,26	12,53	12,68	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5
CH ₃	CH ₃	α-C ₆ H ₄ N	67,7	228—230	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,22	60,24	5,05	5,27	16,20	16,21	500 000	500 000	500 000	200 000	5
CH ₃	CH ₃	β-C ₆ H ₄ N	55,5	244—245	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,22	60,42	5,05	5,17	16,20	16,32	10 000	10 000	10 000	10 000	20
CH ₃	CH ₃	γ-C ₆ H ₄ N	33,3	238—239	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	60,22	60,34	5,05	5,28	16,20	16,25	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 000 000	5

Таблица 8



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в ‰ ‰						Бактериостатическая активность в разведении 1 × 10				Одновременно переносимая доза в мг мыш.
					С		Н		N		шт. Akademia	шт. H ₃ Rv	шт. Bov 8	Б.Ц.Ж. 67	
					вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено					
α-C ₃ H ₄ N	α-C ₃ H ₄ N	37,1	127—129	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	59,49	59,61	4,16	4,46	23,13	23,40	200000	200000	200000	200000	2
α-C ₃ H ₄ N	β-C ₃ H ₄ N	35,2	215—116	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	59,49	59,54	4,16	4,03	23,13	23,27	200000	200000	200000	200000	10
α-C ₃ H ₄ N	γ-C ₃ H ₄ N	16,9	208—209	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	59,49	59,26	4,16	4,35	23,13	22,96	500000	500000	500000	1000000	10
β-C ₃ H ₄ N	β-C ₃ H ₄ N	25,6	208—210	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	59,49	59,13	4,16	4,42	23,13	23,10	10000	10000	10000	10000	50
β-C ₃ H ₄ N	γ-C ₃ H ₄ N	20,2	185—187	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	59,49	59,41	4,16	4,28	23,13	23,25	200000	200000	200000	200000	50
γ-C ₃ H ₄ N	γ-C ₃ H ₄ N	17,5	196—198	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	59,49	59,83	4,16	4,32	23,13	23,32	1000000	1000000	1000000	1000000	5

Опыты ставились на яично-агаровой среде Герольда, состав которой и методика проведения опытов описаны ранее [3, 4]. Острая токсичность препаратов изучалась на белых мышах. Результаты биологических исследований по каждой группе препаратов приведены в таблицах 6, 7 и 8.

В таблице 6 представлены гидразидо-гидразоны, среди которых выявлены соединения со значительной противотуберкулезной активностью. Наиболее высокая активность присуща, как показано в предыдущих работах, изоникотиноилгидразонам; пиколиноилпроизводные действуют несколько слабее, никотиноилгидразоны обладают незначительной активностью.

Изменения в структуре I проведены за счет радикала R, значение которого меняется от метила, хлорбензила до алкоксибензилов (C_1-C_5), R' же соответствует бензилу и метилу. Разбор этих структур показывает, что утяжеление молекулы препаратов в положение 5 фуранового кольца ведет к усилению противотуберкулезной активности. Так, изоникотиноилгидразоны 5-п-бутоксипи- и п-амилоксибензилпроизводных подавляют рост БК в разведении $1/2-1/5$ млн, тогда как вещества с метокси- и этоксибензиловыми остатками действуют в концентрации $1/500.000-1/1$ млн. В последней графе таблицы приведены однократно переносимые дозы препаратов в мг/мышь, однако нет определенной связи между строением и их токсичностью для животных. Можно только отметить, что вещества с утяжеленной молекулой более токсичны, по сравнению с метоксизамещенными производными.

В таблице 7 представлены N,N'-диацилгидразины пиридин- α -, β - и γ -карбоновых- и 5-, а также 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот. В этом случае введение фуранового кольца в строение гидразидов пиридинкарбоновых кислот не вносит заметных изменений в активность препаратов. В этой группе также активность зависит от положения карбоксила в пиридиновом кольце и изоникотиноилпроизводные наиболее активны; пиколиноилгидразиды по своему действию приближаются к изоникотиноилпроизводным, а никотиноилпроизводные, как правило, почти лишены противотуберкулезных свойств. Изменение строения радикалов в фурановом кольце не влияет на туберкулостатическую активность препаратов.

Разбор таблицы 8, где приведены N,N'-диацилгидразины симметричного и несимметричного строения, показывает, что этой группе также присуща закономерность, наблюдаемая в ряду изоникотиноил-, пиколиноил- и никотиноилпроизводных. Выраженным противотуберкулезным действием (разведение $1/1$ млн) обладает N,N'-бис-изоникотиноилгидразид и вещество, объединяющее пиколиноиловый и изоникотиноиловый остатки. В целом противотуберкулезное действие этих соединений не отличается от активности предыдущих групп, и замена фуранового кольца пиридиновым не приводит к повышению активности.

Экспериментальная часть

4-Этоксibenзилхлорид. Получен хлорметилированием фенетол в бензоле при температуре $0-(+2^\circ)$ [6]. Выход 67—70%, т. кип. $102-105^\circ/1$ мм.

Метиловый эфир 5-п-этоксibenзилфуран-2-карбоновой кислоты, 40,0 г метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл сухого сероуглерода, в присутствии 0,025 моля безводного хлористого цинка охлаждают до 0° и при перемешивании по каплям приливают 10 мл раствора 0,1 моля 4-этоксibenзилхлорида в 50 мл сероуглерода при температуре не выше 2° . Когда реакция заканчивается и смесь окрашивается в бурый цвет, приливают остальное количество раствора. Оставляют стоять при 0° 30 минут, удаляют охлаждающую баню и, когда температура повышается до комнатной, оставляют стоять еще 30 минут. Обрабаты-

вают льдом, разбавленной соляной кислотой, отделяют маслянистый слой и промывают его водой. Высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

5-п-Этоксibenзилфуран-2-карбоновая кислота. 0,1 моля метилового эфира 5-п-этоксibenзилфуран-2-карбоновой кислоты при нагревании и перемешивании омыляют 10%-ным раствором едкой щелочи, взятым с избытком. По охлаждении осаждают соляной кислотой.

2-п-Этоксibenзилфуран. Декарбоксилирование проводят по описанию, данному для 5-бензилфурана [7], при температуре 190—200° в течение 2—3 часов. Нагревают еще 30—35 минут при температуре 230—240°, и образовавшуюся жидкость перегоняют в вакууме.

Декарбоксилирование всех остальных соединений проводят в тех же условиях при температуре, не выше 250°.

5-п-Этоксibenзилфурфурол. Формилирование 5-п-этоксibenзилфурана проводят методом, описанным для 5-бензилфурана [3]. 0,15 моля диметилформамида охлаждают до 0° и при перемешивании медленно приливают 0,15 моля хлорокиси фосфора так, чтобы температура не повышалась выше 10°. По окончании смесь при 0° перемешивают 30 минут и приливают в течение получаса при температуре 10° 0,1 моля свежеперегнанного 2-этоксibenзилфурана. Оставляют стоять в ледяной бане 30 минут и столько же при комнатной температуре. Сливают в 200 мл ледяной воды, нейтрализуют углекислым натрием и оставляют на ночь. Экстрагируют эфиром, высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

5-п-Этоксibenзил-2-ацетилфуран. 5-п-Этоксibenзилфуран ацетируют методом, данным для 5-бензил-2-ацетилфурана [3]. 0,1 моля свежеперегнанного 5-п-этоксibenзилфурана и 0,2 моля уксусного ангидрида охлаждают до 0° и при перемешивании вносят 0,8 г кристаллической орто-фосфорной кислоты. Смесь при этой температуре перемешивают 30 минут, дают принять комнатную температуру и нагревают на кипящей водяной бане 3 часа. После охлаждения приливают 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, 10%-ным раствором углекислого натрия, высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме.

Гидразидо-гидразоны α -, β -, и γ -пиридинкарбоновых кислот и 5-п-этоксibenзилфурфурола и 5-п-этоксibenзил-2-ацетилфурана. Гидразидо-гидразоны получены действием гидразидов соответствующих пиридинкарбоновых кислот на 5-п-этоксibenзилфурфурол и 5-п-этоксibenзил-2-ацетилфуран в спиртовой среде [4]. Перекристаллизация проводилась из этанола или водного этанола.

5-Метил-4-бензилфурил-2-пиколиноилгидразид. Эквимолекулярные количества (0,05 моля) хлорангидрида 5-метил-4-бензилфуран-2-карбоновой кислоты [5] и гидразида пиколиновой кислоты в 60 мл сухого пиридина нагревают при температуре 120° в течение 10 часов. После охлаждения сливают в горячую воду, растирают палочкой образовавшуюся

массу, декантируют, повторив промывание несколько раз, высушивают, растирают в порошок и перекристаллизовывают из этанола.

Бис-пиколиноилгидразид. К эквимолекулярным количествам (0,1 моля) хлоргидрата хлорангидрида и гидразида пиколиновой кислоты при нагревании и перемешивании приливают раствор 7,0 г едкого кали в 200 мл абсолютного этанола. Нагревание продолжают 10 часов, фильтруют, из фильтрата досуха отгоняют спирт, и остаток многократно экстрагируют горячим этилацетатом. Фильтр несколько раз промывают горячей водой, фильтруют и осадок экстрагируют этилацетатом. Соединенные растворы высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель, фильтруют, и осадок высушивают на воздухе.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 IX 1965.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. Մի քանի ճիդրագիդա-ճիդրագոններ և N,N'-դիացիլճիդրագիդներ՝
որպես հեղափոխարկումային միացություններ

Ս. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Սփրիկյան, Է. Ս. Մարգարյան, Ս. Ն. Հովհաննիսյան,
Գ. Ս. Խոբեհյան, Ս. Գ. Ղալաջյան, Լ. Ս. Կոլոսյան, Հ. Ս. Սաճախարյան,
Լ. Գ. Ժուրուկ, Ս. Գ. Ղառաջյոզյան և Վ. Գ. Սառաֆյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Այս աշխատանքը հակապալարախտային միացությունների ուսումնասիրության ուղղությամբ կատարվող հետազոտությունների շարունակությունն է։ Ստացված են α -, β - և γ -պիրիդինկարբոնաթթուների և 5- ու 4,5-տեղակալված ֆուրֆուրոլի և 2-ացետիլֆուրանի 42 ճիդրագիդա-ճիդրագոններ (աղյուսակ 6)։ Ստացված են նաև α -, β - և γ -պիրիդինկարբոնաթթուների տեղակալված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների N,N'-դիացիլճիդրագիդներ (21 միացություն, աղյուսակ 7)։ Երկրորդ՝ պիրիդինային օղակի հակապալարախտային ազդեցությունը հետազոտելու նպատակով սինթեզված են սիմետրիկ կառուցվածքով N, N'-դիացիլճիդրագիդներ (աղյուսակ 8)։

Ինչպես ցույց են տալիս 6,7 և 8 աղյուսակներում տվյալները, միացությունների մեջ կան պրեպարատներ՝ օժտված 1/2—1/5 մլն. ակտիվությամբ, ինչպես օրինակ, իզոնիկոտինոլիճիդրագիդի 5-պ-բուտօքսի-և 5-պամիլօքսիբենզիլային ածանցյալները։ Համապատասխան պիկոլինոլային ածանցյալները համեմատաբար թույլ են ազդում, իսկ նիկոտինոլի շարքի ճիդրագիդա-ճիդրագոնները զուրկ են հակապալարախտային ազդեցությունից։

N,N'-Դիցիլճիդրագիդների շարքում (աղյուսակ 7) ակտիվությունը նույնպես փոխվում է պիրիդինի օղակում կարբօքսիլ խմբի դիրքի փոփոխման հետ մեկտեղ, և իզոնիկոտինոլային ածանցյալները դարձյալ ավելի ակտիվ են։

NN'-Դիացիլային սիմետրիկ և ոչսիմետրիկ հիդրազիններից ամենից ակտիվը դիիզոնիկոտինոիլհիդրազինն է և այն, որը միավորում է α- և γ-պիրիդիլային մնացորդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Y. Bernstein, W. P. Iambor, Am. rev. tuberc., 67, 366 (1953).*
2. *Э. И. Черткова, Проблемы туберкулеза, 3, 92 (1957).*
3. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дзхикян, Л. Д. Журули, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 15, 291 (1962).*
4. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Т. Н. Васильева, Л. Д. Журули, С. Г. Карагезян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 391 (1962).*
5. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Қалайджян, Л. З. Казарян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 175 (1963).*
6. *А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия), 36, 21 (1952).*
7. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН АрмССР, 25, 201 (1957).*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

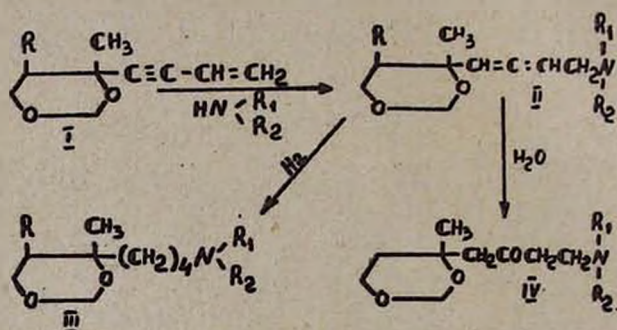
УДК 542.955+547.233+547.316.4

Присоединение аминов к винилацетиленовым
 1,3-диоксанам

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

Известно, что амины [1] и литийалкиламины [2] присоединяются к различным винилацетиленовым системам в положении 1,4 с образованием алленовых аминов. Интересно было изучить реакцию аминов с винилацетиленовыми диоксанами (I).

Найдено, что при нагревании смеси аминов и винилацетиленовых 1,3-диоксанов в запаянной ампуле при 110—115° в течение 20 часов образуются алленовые амины (II).



$R = \text{Ar}, \text{CH}_3$; $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

R_1 и R_2 = пентаметилен

Полученные соединения (II), аналогично бисдиалкиламино-2,3-пентадиенам [3], в условиях эксперимента не изомеризуются в ацетиленовые амины.

В ИК-спектрах аминов (II) найдена характеристическая частота алленовой группировки при 1950—1955 см^{-1} с сильной интенсивностью. Частоты, характерные для тройной связи, не обнаружены. При гидрировании аминов (II) в спиртовом растворе в присутствии платинового

катализатора (по Адамсу) получают насыщенные амино-1,3-диоксаны (III).

Гидратацией алленового амина (II, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути получен β -диалкиламинокетон (IV).

Экспериментальная часть

Присоединение аминов к винилацетиленовым диоксанам. Смесь 0,1 моля винилацетиленового 1,3-диоксана (I) [4] и 0,2—0,4 моля 25%-ного водного амина нагревалась в закрытой ампуле при 110—115° в течение 15—20 часов. Затем избыток амина удалялся в умеренном вакууме, остаток подкислялся соляной кислотой, а непрореагировавший диоксан экстрагировался эфиром. Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Константы полученных алленовых амино-1,3-диоксанов (II) приведены в таблице.

Гидрирование 6-метил-6-[4'-диметиламино-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. 2 г алленового амина (II, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$) гидрировалось в 10 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Получено 1,3 г (63,72%) 6-метил-6-[4'-диметиламинобутил]-1,3-диоксана (III, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$), т. кип. 90—92° при 2 мм; n_D^{20} 1,4586; d_4^{20} 0,9401; MR_D найдено 58,41; вычислено 58,03. Найдено %: N 7,11. $C_{11}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 6,96.

Гидрирование 5,6-диметил-6-[4'-диметиламино-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. 1,8 г амина (II, $R=R_1=R_2=CH_3$) гидрировалось аналогично вышеописанному. Получено 1,2 г (65,57%) 5,6-диметил-6-[4'-диметиламинобутил]-1,3-диоксана (III, $R=R_1=R_2=CH_3$), т. кип. 104—105° при 3 мм; n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 0,9683. MR_D найдено 61,84; вычислено 62,64. Найдено %: N 6,39. $C_{12}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 6,51.

Гидрирование 6-метил-6-[4'-пиперидинил-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. Аналогично описанному выше, из 1,2 г амина (II, $R=H$, $R_1=R_2$ =пентаметилен) получено 0,7 г 6-метил-6-[4'-пиперидинилбутил]-1,3-диоксана; т. кип. 105° при 2 мм; n_D^{20} 1,4791; d_4^{20} 0,9754; MR_D найдено 70,06; вычислено 69,77. Найдено %: N 6,3. $C_{14}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 5,81.

Гидратация 6-метил-6-[4'-диметиламино-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. Смесь 2,5 г аминодиоксана (II, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$), 15 мл 10%-ной серной кислоты и 0,5 г сернокислой ртути нагревалась при 65° в течение 10 часов. После обработки выделено 1,7 г 6-метил-6-[4'-диметиламино-2'-бутанонил]-1,3-диоксана (IV); т. кип. 105—108° при 2 мм; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 1,0451; MR_D найдено 58,56; вычислено 58,03. Найдено %: N 7,19. $C_{11}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 6,51.

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \\
 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{C} = \text{CHCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}$$

R	R ₁	R ₂	Количество исходных веществ		Выход, %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, N %	
			винилацетиленовый 1,3-диоксан, 2	амин, мл 25% раствора						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	CH ₃	15,2	60	34,5	95—98/2	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N	1,4798	0,9673	57,85	57,09	6,85	7,10
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	15,2	70	20,1	111—112/4	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N	1,4872	0,9705	66,70	66,32	7,07	6,22
H	пентаметилен		7,6	50	21,8	130—133/2	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ N	1,4972	1,0087	68,82	68,74	6,22	5,90
H	H	CH ₃	7,6	40	34,9	73—75/2	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N	1,4840	0,9792	53,48	52,13	7,42	7,65
CH ₃	CH ₃	CH ₃	7,5	50	53,2	110—111/3	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ N	1,4802	0,9639	62,22	61,70	7,30	6,63
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6,5	40	22,5	118—120/3	C ₁₄ H ₂₅ O ₂ N	1,4813	0,9632	70,65	70,94	5,60	5,85
CH ₃	H	CH ₃	8,0	50	31,9	112—115/10	C ₁₁ H ₁₉ O ₃ N	1,4880	0,9748	58,21	56,75	7,73	7,10

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 9, 107 (1956); 10, 347 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960); V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1957).
2. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН СССР, 126, 1278 (1959); ЖОХ, 30, 918 (1960).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 407 (1964).
4. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964), С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ, 33, 3795 (1963).

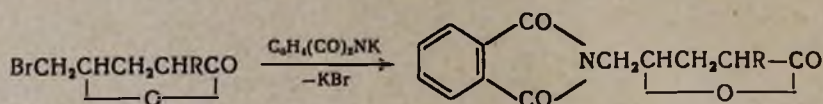
Получение δ -фталимидо- γ -лактонов

С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян, М. С. Крамер и М. Т. Дангян

Ранее было показано [1], что γ -замещенные δ -бром- γ -валеролактоны реагируют с различными алкоголями, фенолями и с фталимидом калия.

Так как полученные фталимидолактоны могут быть хорошими исходными веществами для синтеза аминоклактонов, мы расширили реакцию γ -замещенных δ -бром- γ -валеролактонов с фталимидом калия.

Реакцию проводили в среде сухого диметилформамида:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}.$

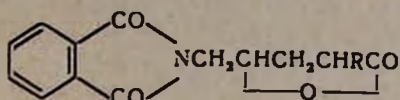
Кристаллические фталимидолактоны получались с хорошими выходами. Проводилось титрование вышеуказанных лактонов как на холоду, так и при нагревании. Исследования в этом направлении продолжаются.

Экспериментальная часть

α -Алкил- δ -фталимидо- γ -валеролактоны. В двухгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,03 моля фталимида калия, 40 мл абсолютного диметилформамида и 0,031 моля α -алкил- δ -бром- γ -валеролактона, смесь нагревают при температуре кипения диметилформамида (150°) в течение 4—5 часов. После охлаждения раствор фильтруют для удаления бромистого калия и непрореагировавшего фталимида калия. Диметилформамид удаляют из фильтрата перегонкой под уменьшенным давлением. После отгонки растворителя остаток закристаллизовывается. Кристаллы растворяют в абсолютном ацетоне и раствор фильтруют. После отгонки ацетона получают кристаллическое соединение, которое перекристаллизовывают из этилового спирта.

Данные о полученных соединениях приведены в таблице.

Таблица



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %						Титрование (фенол-фталейн) 0,1 н NaOH:			
			С		Н		N		навеска в г	при на- гревании найдепо в мл	вычис- лено в мл	
			найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено				
CH ₃	62,5	118—120	64,38	64,86	5,12	5,01	5,48	5,40	0,0751	3,00	2,90	
C ₂ H ₅	66,0	101—102	65,67	65,93	5,27	5,49	5,36	5,12	0,1002	3,80	3,65	
C ₃ H ₇	50,5	124—126	67,10	66,89	6,20	5,92	4,80	4,87	0,1002	3,50	3,47	
изо-C ₃ H ₇	74,0	109	66,50	66,89	6,32	5,92	4,97	4,87	0,0149	0,58	0,50	
C ₄ H ₉	61,0	85	67,92	66,77	6,18	6,31	4,24	4,65	0,0984	3,50	3,25	
изо-C ₄ H ₉	62,5	118	68,08	67,77	6,57	6,31	4,64	4,65	0,0452	1,61	1,50	
изо-C ₅ H ₁₁	63,5	87	68,31	68,57	6,46	6,66	4,74	4,44	0,0573	1,82	1,80	

Ереванский государственный
университет

Поступило 9 II 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. А. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 439 (1962).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

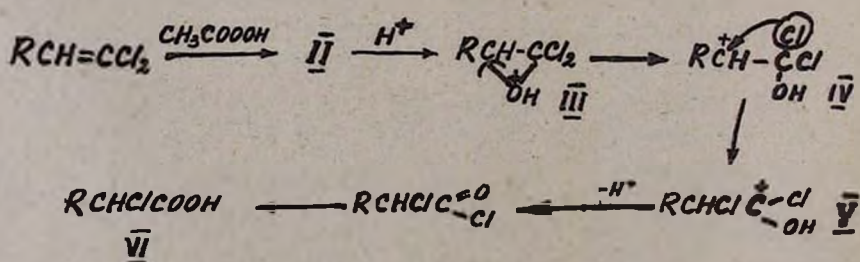
УДК 541.124

О перегруппировке дихлорвиниловых соединений
в α -хлоркарбоновые кислоты при окислении
перекисью водорода в уксусном ангидриде

Нами установлено, что при окислении органических соединений, содержащих $-\text{CH}=\text{CCl}_2$ группировку, 30%-ной перекисью водорода в уксусной кислоте или в уксусном ангидриде основными, а иногда и единственными продуктами реакции являются α -хлоркарбоновые кислоты. Образование последних зависит от строения исходного соединения ($\text{RCH}=\text{CCl}_2$, I). Так например, если при окислении замещенных γ,γ -дихлораллилуксусных кислот $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHR}'\text{COOH}$ образуются α -замещенные γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [1], то при окислении соединений с $\text{R}=\text{ClCH}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{R}'\text{CH}_2$, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4$ получаются α -хлоркарбоновые кислоты.

Образование α -хлоркарбоновых кислот из этих соединений мы рассматриваем как результат перегруппировки первоначально образующихся эпоксидных производных. Можно предположить два механизма с возможным раскрытием окисного кольца.

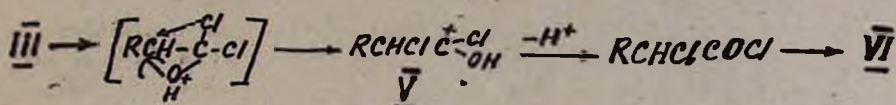
А. Имеет место раскрытие кольца окиси $\text{RCH}-\text{CCl}_2$ (II) под действием растворителя (уксусная кислота), с образованием иона карбония с последующей миграцией атома хлора.



По этому механизму, который подобен мономолекулярному нуклеофильному замещению, реакция проходит через стадию раскрытия окисного кольца с промежуточным образованием иона карбония, который далее может сразу подвергаться как атаке атома хлора, находящегося

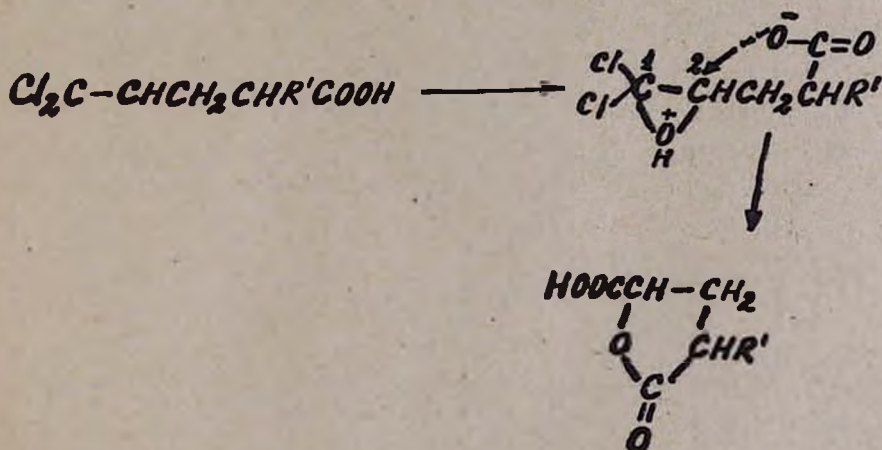
при соседнем углеродном атоме, так и взаимодействовать с уксусной кислотой или водой, находящимися в реакционной среде. Кроме того, при такой трактовке вероятнее всего предполагать, что из (IV) выделяется хлористый водород, который также может взаимодействовать с ионом карбония.

Б. Первоначально образующееся эпоксидное соединение подвергается внутримолекулярной атаке хлором, с последующим раскрытием окисного кольца, т. е. замещение и раскрытие происходят синхронно. При такой трактовке исключается возможность образования побочных продуктов.



Таким образом, первичным актом раскрытия окисного кольца, по-видимому, является внутримолекулярная атака атома хлора с превращением в (V), из которого удаляется H^+ с гидролизом и образованием (VI).

Окисление замещенных γ,γ -дихлораллилуксусных кислот, приводящее к образованию α -замещенных γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот, нами объясняется следующим образом.



Естественно ожидать, что углеродный атом (2) будет подвергаться внутримолекулярной атаке анионной частью молекулы гораздо легче, чем атомом хлора. Можно было также предполагать, что сначала происходит перегруппировка, а затем лактонизация. Однако тот факт, что γ -хлоркарбоновые кислоты в таких условиях не превращаются количественно в лактоны, дает основание предпочесть первое соображение.

Выходы α -хлоркарбоновых кислот достигают 70%. Константы α -хлорэнантовой, α,β -дихлорпропионовой, α,δ -дихлорвалериановой, α -хлорпимелиновой и α -замещенных γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот идентичны с приведенными для них в литературе [1].

γ -Моноэтиловый эфир α -хлор- γ -этилглутаровой кислоты — выход 56%; n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 1,1870; найдено M_{RD} 51,14; $C_6H_{13}ClO_4$. Вычислено 51,71; найдено %: Cl 15,42; вычислено %: Cl 15,80.

Работа по изучению свойств и стереохимических особенностей данной перегруппировки продолжается.

В. А. ГАРИБЯН
Г. М. ШАХНАЗАРЯН
Л. А. СААКЯН
Л. А. ВОСКАНЯН
М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 15 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961); А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).

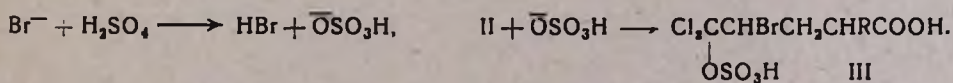
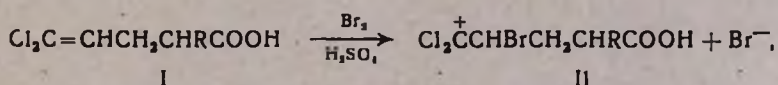
О реакции брома с замещенными γ,γ-дихлораллилуксусными кислотами в серной кислоте

Вопрос о взаимодействии брома с ненасыщенными соединениями в растворителях различной полярности исследован довольно хорошо [1].

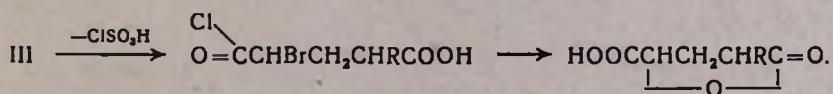
Известно, что протеканию процессов по ионному механизму благоприятствует применение растворителей с большой диэлектрической постоянной. При этом учитывается возможность образования галоидгидринов и их эфиров, так как π -комплексный катион, наряду с присоединением галоид-аниона, может присоединить также и молекулу растворителя, имеющую неподеленную электронную пару [2].

Известно также, что добавление веществ, повышающих концентрацию галоид-анионов (например, KBr), приводит к более полному присоединению брома [3], а добавление веществ, связывающих галоид-анион (напр. Ag^+), ведет к повышению выхода галоидгидринов.

Нами исследована реакция присоединения брома к замещенным γ,γ-дихлораллилуксусным кислотам в среде концентрированной серной кислоты. Предполагалось, что промежуточно образовавшееся карбокатионное соединение $\text{Cl}_2\text{C}^+\text{CHBrCH}_2\text{CHRCOOH}$ должно стабилизироваться присоединением аниона OSO_3H , а анион брома — взаимодействовать с серной кислотой и удаляться из реакционной среды в виде бромистого водорода:



Как известно [4], III может гидролизываться или, отщепляя хлорсульфоновую кислоту, превращаться в карбонилсодержащее соединение:



Действительно, установлено, что при этой реакции, проводимой в 90—96%-ной серной кислоте при охлаждении, получают α-заме-

щенные γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [5] с выходами 80—90%.

Таким образом, с высокими выходами получены синтезированные нами ранее α -этил-, α -пропил-, α -бутил- и α -изованил- γ -карбокси-бутиролактоны.

Константы идентичны с приведенными нами ранее [5].

Г. М. ШАХНАЗАРЯН
Л. А. СААКЯН
В. А. ГАРИБЯН
М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 15 XI 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. P. Rothbaum, J. Ting, P. W. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 1948, 980; P. B. D. de La Mare. P. W. Robertson, J. Chem. Soc., 1945, 888.
2. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, Москва, 1960 г., стр. 233; K. Nozaki, R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc., 64, 697 (1942).
3. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, Москва, 1959 г., стр. 532.
4. Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, М. О. Меликян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 282 (1965).
5. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961).

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԵՂ

ԸՅԳԻՄԱՆՈՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Լ. Դ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Նախնիների մոլեկուլային-կշռային կազմի կարգավորումը մերկապատաններով 733

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԿՈՆԴԵՆՍԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Ա. Ի. Լեբեդևա, Ի. Վ. Նովոմիրովա, Ն. Ա. Ակսյոնովա — Ֆոսֆորոգրաֆիկական միացություններում ֆոսֆորի որոշման գունաչափական եղանակ 743

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Գ. Ա. Զուխարյան, Ն. Ֆ. Նոսկովա, Ի. Մ. Խոստոմյան, Ն. Գ. Կարապետյան — Մի քանի ֆակտորների ազդեցությունը Յիզլերի կատալիզատորի ակտիվության վրա ազդեցիկների պլիմերացման ժամանակ 747
- Ն. Դ. Կարապետյան, Հ. Վ. Մովսիսյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Գ. Ա. Զուխարյան — Էլաստիկ պլիմերների սառցում աջետալիզեիզի կատոնային պլիմերացմամբ 754
- Ա. Լ. Մեջոյան, Ն. Ա. Բաբիյան, Ն. Ե. Հակոբյան, Հ. Հ. Գամբուրյան — Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնատթուների ածանցյալների բնագավառում: XXX. Մի քանի N-մեթիլ-, α-ալիլ- և α-ալիլմերկապատանակցիներ 760
- Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Տ. Էյդուս — Կարբալիզացիայի առաջնություն V. Կարբալիզացիայի առաջնություններում կարբոնատթուների առաջնություն և փոխարկումների մասին 765
- Վ. Վ. Դավարյան, Կ. Ա. Էյլիայան — Հեբրեյիզիների սինթեզ: XVII. Հալոգեն- և ալիլոզաբացախատթուների բուսական-չորային էսթերները 771
- Վ. Վ. Դավարյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Հեբրեյիզիների սինթեզ: XVIII. N-Դիալ-կիլմադինալիլ-N'-արիլիզանյութեր և N'-արիլիթիոմիզանյութեր 774
- Հ. Տ. Ստայան, Գ. Մ. Մարջանյան, Ռ. Մ. Խաչատրյան, Ա. Ա. Բաբայան, Ա. Կ. Ուստյան — Սուլֆոթթուների էսթերները: XIV. Մի քանի բուսականիլային սուլֆոէսթերների սինթեզ և նրանց ակարբիդային հատկությունները 778
- Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ա. Իրադյան — Մի քանի բառատեղակալված էթիլենդիամիներների սինթեզ 784
- Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Ա. Ն. Հովհաննիսյան, Գ. Ա. Խորենյան, Ա. Գ. Ղալաշյան, Լ. Ա. Կոյսայան, Հ. Ա. Սամսարյան, Լ. Դ. Ժուրովի, Ս. Գ. Ղարազյուզյան, Վ. Գ. Սառաֆյան — Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: XXXI. Մի քանի հիդրադիդա-հիդրոգոններ և N,N'-դիտիոլիդիդրադիներ՝ որպես հակապալարախառնի միացություններ 793

ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳԱՄԱՑՈՐ

- Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղդանյան — Ամինների միացումը լինիլացետիլենային 1,3-դիօքսաններին 806
- Ս. Վ. Առաքելյան, Ժ. Գ. Բոյաջյան, Մ. Ս. Կրամեր, Մ. Տ. Դանդանյան — Ն-Ֆթալիմիդա-լ-լակտոնների սառցում 810

Վ. Ա. Ղարիբյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, Լ. Ա. Սահակյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Դանդյան — Քաղցածր թթվածան անհիդրիդի մեջ ջրածնի պերօքսիդի օքսիդացնելիս դիֆուզիոն լայնի միացությունների օքսիդաբանական թթուների ձևերի մասին	812
Գ. Մ. Շահնազարյան, Լ. Ա. Սահակյան, Վ. Ա. Ղարիբյան, Մ. Տ. Դանդյան — Բրոմի ակտիվացնող ազդեցության տեղի ունեցող 7,7-դիֆուզիոն թթուների հետ միացման թթու	818

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян — Регулирование молекулярно-весового состава наирита меркаптанами	733
---	-----

Неорганическая и аналитическая химия

А. И. Лебедева, И. В. Новожилова, Н. А. Аксёнова — Колориметрический метод определения фосфора в фосфорорганических соединениях	743
---	-----

Органическая химия

Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян — Влияние некоторых факторов на активность катализатора Циглера при полимеризации ацетилен	747
Н. Г. Карапетян, Г. В. Мовсисян, С. М. Восканян, Г. А. Чухаджян — Получение эластичных полимеров катионной полимеризацией ацетальдегида	754
А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиан, Н. Е. Акопян, А. А. Гамбурян — Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот. XXX. Некоторые N-метил-α-алкил- и α-алкилмеркаптосулфонимиды	760
М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус — Реакции карбалкокислирования. V. К вопросу об образовании и превращениях карбоновых кислот в условиях карбалкокислирования	765
В. В. Довлатян, К. А. Эмиазян — Синтез гербицидов. XVII. Галоидуксусные и арилоксидуксусные эфиры бутиндиола-1,4	771
В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян — Синтез гербицидов. XVIII. α-Диалкиламиноалкил-N'-арилмочевины и N'-арилтиомочевины	774
Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Хачатрян, А. А. Бабалян, А. К. Устян — Эфиры сульфокислот. XIV. Синтез и акарицидные свойства некоторых хлорнафтиловых сульфозэфиров	778
А. А. Ароян, М. А. Ирадян — Синтезы некоторых тетразамещенных этилендиаминов	784
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хоренян, А. Г. Калайджян, Л. А. Колотян, А. А. Санасарян, Л. Д. Журлули, С. Г. Карагезян, В. Г. Сараян — Исследования в области производных фурана. XXXI. Некоторые гидразидо-гидразоны и N,N'-диацилгидразины как возможные противотуберкулезные вещества	793

Краткие сообщения

С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян — Присоединение аминов к винилацетиленовым 1,3-диоксанам	806
--	-----

<i>С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян, М. С. Крамер, М. Т. Дангян</i> — Получение 2-фталимида-γ-лактонов	810
---	-----

Письма в редакцию

<i>В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян</i> — О перегруппировке дихлорвиниловых соединений в α-хлоркарбоновые кислоты при окислении перекисью водорода в уксусном ангидриде	812
<i>Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян</i> — О реакции брома с замещенными γ,γ-дихлораллилуксусными кислотами в серной кислоте	815

