

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ծ Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բարսեղյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանեիկյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

Ազգային խմբագրի՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.46+541.127

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЭТИЛ- И ПРОПИЛАМИНОВ  
 НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСИ  $2H_2 + O_2$

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ  $H + C_2H_5NH_2$ ,  $H + n-C_3H_7NH_2$

К. Т. ОГАНЕСЯН, Т. Г. МКРЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Изучено влияние небольших добавок этил- и пропиламинов на нижний предел самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом. Показано, что эти добавки замедляют процесс горения, причем увеличение их концентраций приводит к усилению ингибирующего эффекта и повышению предела воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$ .

Методом ЭПР в разреженном пламени смесей  $2H_2 + O_2 + X\%$  амина сняты зависимости концентраций активных частиц от содержания аминов. Установлено, что чем больше амина в горючей смеси, тем менее интенсивны сигналы ЭПР атомов H, O и радикалов OH. Найдены следующие эффективные константы скорости реакций (5):

$$K_{H+C_2H_5NH_2} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-8700/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

$$K_{H+n-C_3H_7NH_2} = 0,23 \cdot 10^{-10} \exp(-8000/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

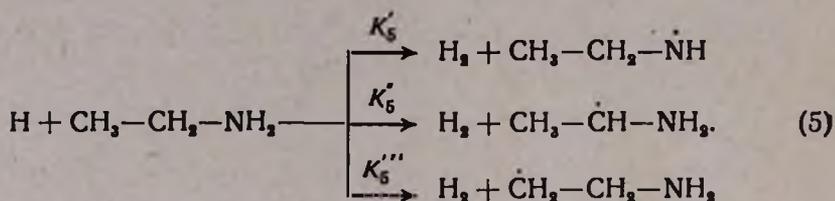
Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок этил- и пропиламинов на горение водород-кислородной смеси и изменению констант скоростей реакций атомов водорода с этими соединениями, относительно которых нет никаких литературных данных. Реакция  $H + C_2H_5NH_2$  впервые была постулирована Эмелеусом и Жолли [1] в качестве элементарного акта, имеющего место при фотоллизе этиламина.

Позднее Райт, Джемисон, Винклер [2], используя струевую методику, изучили взаимодействие атомарного водорода с метил- и этиламинами в интервале температур 333—558°K. Авторы считают, что при этом происходит отщепление атомов H из обеих функциональных групп молекулы амина.

Константы скорости реакций  $H +$  амин ими не определялись. Мы проводили эксперименты на статической и струевой вакуумных установках; составной частью последней был спектрометр ЭПР-2 ИХФ. Их описание и методика проведения экспериментов приведены в работах [3—5].

На основании известной схемы окисления богатых водородом смесей  $H_2 + O_2$  при малых давлениях механизм горения  $2H_2 + O_2 +$

$X^0\%$   $C_2H_5NH_2$  может быть представлен следующими наиболее существенными элементарными стадиями:



Механизм горения смеси  $2H_2 + O_2 + X^0\%$   $n-C_2H_7NH_2$  записывается аналогичным образом.

В присутствии амина, в частности этиламина, будет происходить дополнительная гибель реакционных цепей по реакции (5) вследствие взаимодействия атома  $H$  — активного центра горения водорода с молекулой этиламина с образованием менее реакционноспособных радикалов. Ввиду этого должно было наблюдаться торможение процесса горения и смещение предела самовоспламенения в область более высоких давлений. Измерение нижних пределов производилось в кварцевом сосуде длиной 195 мм и диаметром 80 мм [5]. С целью обеспечения гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области на поверхность реактора был нанесен слой окиси магния. На рисунках 1, 2 представлены экспериментальные кривые нижних пределов самовоспламенения смесей  $2H_2 + O_2 + X^0\%$  амина, снятые в интервале температур 883—963°K. Как видно из рисунков, эти кривые располагаются выше кривой, отражающей границу нижнего предела смеси  $2H_2 + O_2$ . Характерно, что большему содержанию амина соответствует и более высокое положение предела. Явление замедления горения отчетливо проявилось и при исследовании методом ЭПР разреженных пламен водорода с кислородом, содержащих небольшие количества этил- и пропиламинов. Запись спектров ЭПР атомов  $H$  и  $O$  производилась в кварцевой трубке малого диаметра (8 мм); при этом использовалась специальная конструкция подогрева реактора, которая позволила получить пламя непосредственно в зоне резонатора [6, 7]. При регистрации радикала  $OH$  пламя вытягивалось в трубку, заполняющую весь объем резонатора [8]. Температура в опытах варьировалась от 963 до 1053°K, давление составляло 3—6,4 мм рт. ст., объемная скорость — 8—47 см<sup>3</sup>/мин. Были сняты интенсивности спектров ЭПР  $H$ ,  $O$  и  $OH$  в смесях водорода с кислородом в зависимости от количества этил- и пропиламинов. В качестве примера на рисунке 3 представлены в условных единицах интенсивности спектров поглощения ЭПР атомов

$\text{H}$ ,  $\text{O}$  и радикалов  $\text{OH}$  в разреженном пламени смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . Сходная картина была получена и в случае добавок этиламина. Как видно, в полном согласии с предложенной схемой горения, увеличение содержания пропиламина в горючей смеси при-

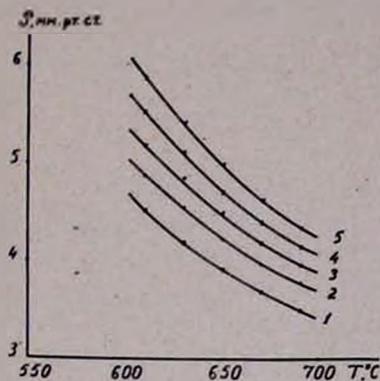


Рис. 1. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  от температуры. Значения  $\text{X}$ , %: 1—0,0; 2—0,70; 3—1,37; 4—2,0; 5—2,45.

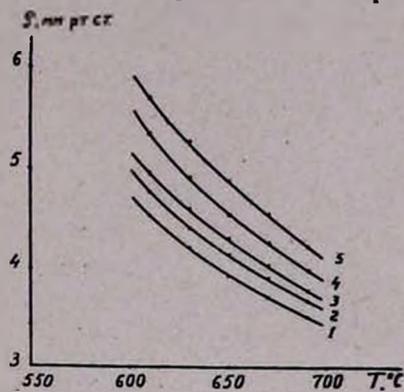


Рис. 2. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  от температуры. Значения  $\text{X}$ , %: 1—0,0; 2—0,25; 3—0,50; 4—1,0; 5—1,5.

водит к уменьшению концентрации активных центров. Для определения констант скорости реакции (5) было использовано уравнение нижнего предела самовоспламенения, полученное из рассмотренной выше схемы для смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}^0/\text{о}$  амина:

$$(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{амин}} = \frac{(K_4^{\circ})^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19} K_2} \left[ 1 + \frac{0,97 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot P_{\text{амин}}}{(K_4^{\circ})^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $P$  — общее давление смеси на пределе воспламенения;  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{амин}}$  — парциальные давления кислорода и амина на пределе соответственно;  $(K_4^{\circ})^{\text{амин}}$  — постоянная для данного сосуда и состава смеси.

Как показывают данные рисунков 4 и 5, линейная зависимость между  $(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{амин}}$  и  $P \cdot P_{\text{амин}}$ , требуемая по выражению (1), выполняется удовлетворительно.

Из параметров этих прямых (отрезки  $a = \frac{(K_4^{\circ})^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}$ , отсекаемые прямыми на оси ординат, тангенсы углов наклона прямых  $\text{tg } \alpha = \frac{K_5}{2K_2}$ ) можно получить выражение, позволяющее определить предэкспоненциальный множитель и энергию активации реакции (5):

$$\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2,5}}{a} = \lg \frac{K_5^{\circ} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}{(K_4^{\circ})^{\text{амин}}} - \frac{E_5}{2,303 RT}. \quad (2)$$

В расчетах величина  $(K_4)^{\text{эмпирич}}$  принималась равной  $0,087 \text{ мм/сек} \cdot \text{град}^{1/4}$  для стехиометрической смеси водорода с кислородом, так как максимальная концентрация аминов не превышала  $2,45 \text{ об. } \%$  от исходной смеси. Выражение (2) в координатах  $\lg \frac{\text{tg } a \cdot T^{2,5}}{a} + m, \frac{1}{T}$  ( $m$  — величина, использованная для удобства построения графика) представляет уравнение прямой (см. рис. 6).

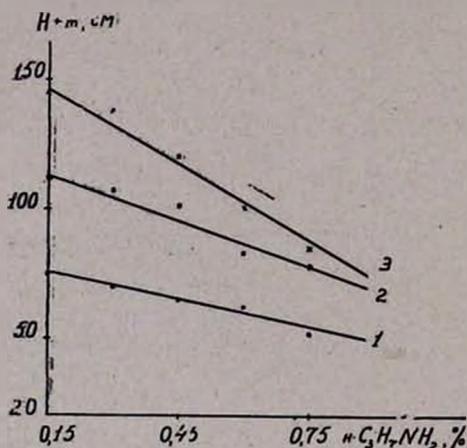


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектров ЭПР атомов Н, О и радикалов ОН от содержания  $n$ -пропиламина в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% \text{ } n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ .

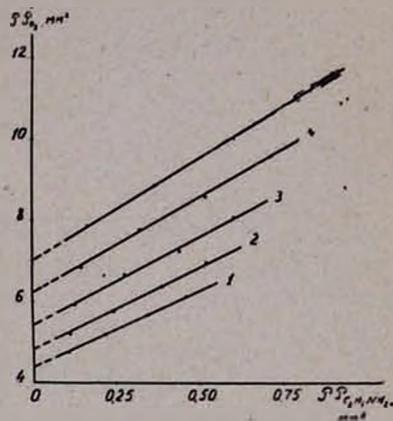


Рис. 4. Зависимость  $(P \cdot P_{\text{O}_2})_{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2}$  от  $P \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2}$  при различных температурах: 1—963; 2—943; 3—923; 4—903; 5—883°К.

Пользуясь отрезками, отсекаемыми этой прямой на оси ординат и тангенсом угла наклона, были получены следующие выражения для констант скоростей реакций атомарного водорода с этил- и пропиламинами соответственно:

$$K_{\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-8700/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек},$$

$$K_{\text{H} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2} = 0,23 \cdot 10^{-10} \exp(-8000/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}.$$

Точность измеренных констант скоростей оценивается в  $30\%$  для предэкспоненциального множителя и  $800 \text{ кал/мол}$  для экспоненциального члена. С целью проверки выполнения граничного условия выражения (1), используемого при определении  $K_3$ , ниже приводятся значения отрезков  $a$  (рис. 4, 5) и произведения  $(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{H}_2}$ , где

$(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{H}_2} = \frac{(K_4)^{\text{эмпирич}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{10}}$ . При правильности расчетов и надежности экспериментальных данных они должны быть равны друг другу.

| $T^\circ, \text{K}$ | $P \cdot P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}$<br>мм <sup>2</sup> | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ |
|---------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|
|                     |  | $a, \text{мм}^2$                  | $a, \text{мм}^2$                    |
| 889                 | 6,8  | 7,0                               | 7,1                                 |
| 903                 | 5,9  | 6,2                               | 6,1                                 |
| 923                 | 5,1  | 5,4                               | 5,1                                 |
| 943                 | 4,6  | 4,8                               | 4,9                                 |

Сравнение величин, представленных в таблице, показывает на незначительное расхождение между ними. Поскольку  $K_3$  есть эффективная, суммарная константа скорости, которая дает мало сведений о реакционной способности всех функциональных групп, входящих в состав молекулы амина, весьма актуальным с точки зрения оценки их реакционной способности является нахождение парциальных констант скоростей  $K'_B$ ,  $K''_B$  и  $K'''_B$ .

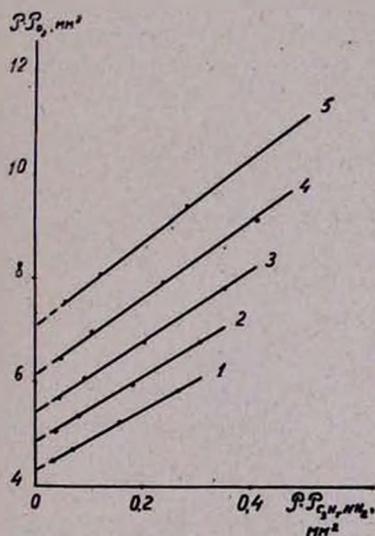


Рис. 5. Зависимость  $(P \cdot P_{\text{O}_2})^n$  от  $P \cdot P_{\text{O}_2}$  при различных температурах: 1 — 963; 2 — 943; 3 — 923; 4 — 903; 5 — 883°K.

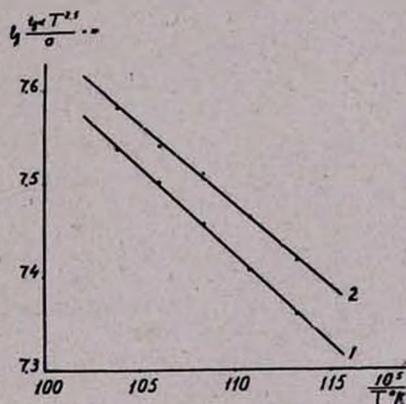


Рис. 6. Зависимость  $\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2.5}}{a} + m$  от  $\frac{1}{T^\circ \text{K}}$  для смесей состава 1 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $m = 0,15$ ; 2 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $m = 0$ .

Сейчас нами проводится работа по выяснению относительной эффективности аминов, как ингибиторов горения водорода в условиях нижнего предела самовоспламенения и определению констант скоростей элементарных реакций атомов водорода с молекулами других предельных аминов.

Лаборатория химической физики  
АН АрмССР

Поступило 29 IX 1967

էթիլ- եւ ՊրոպիլԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
 $2H_2 + O_2$  ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՅՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

$H + C_2H_5NH_2$ ,  $H + C_3H_7NH_2$  ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ

Կ. Ց. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ց. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է շրածնի և թթվածնի ստեխիոմետրիկ խառնուրդի այրումը ցածր ճնշման պայմաններում էթիլ- և պրոպիլամինների ներկայությամբ: Պարզվել է, որ վերոհիշյալ ամինների հավելուրդները դանդաղեցնում են այրման պրոցեսը, այսինքն այդ նյութերը հանդես են գալիս իբրև ինհիբիտորներ: Դա է պատճառը, որ  $2H_2 + O_2 + X$  ամին խառնուրդների ինքնարոնկման առաջին սահմանի կորերն ավելի բարձր են դասավորված շրածին + թթվածին խառնուրդի ինքնարոնկման սահմանի կորից: ԷՊՌ մեթոդով չափված են  $H_2O$  և  $OH$  ակտիվ մասնիկների կոնցենտրացիաները կախված խառնուրդում եղած ամինների քանակներից:

Ստացված օրինաչափությունները հաստատում են այրման առաջարկված մեխանիզմը: Որոշված են  $H$  + ամին տարրական պրոցեսի արագության հետևյալ էֆեկտիվ հաստատունները՝

$$K_{H+C_2H_5NH_2} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-8700/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ},$$

$$K_{H+C_3H_7NH_2} = 0,23 \cdot 10^{-10} \exp(-8000/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ},$$

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. I. Emeleus, L. I. Jolley, J. Chem. Soc., 1935, 1612.
2. A. N. Wright, I. W. S. Jamieson, C. A. Winkler, J. Phys. Chem., 62, 1171 (1958).
3. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
4. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 333 (1960).
5. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
6. L. S. Stinger, W. H. Smith, G. Wagoner, Rev. Sci. Instr., 32, 213 (1961).
7. А. М. Чайкин, Приборы и техника эксперимента, 6, 178 (1963).
8. H. E. Radford, Nuovo Cimento, 14, 245 (1959); Phys. Rev., 122, 114 (1961).

ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ  
 ПЕРСУЛЬФАТ+ТРИЭТАНОЛАМИН. II.

О. А. ЧАЛТЫКЯН, Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Изучено влияние начальных концентраций персульфата, триэтанолamina, мерзолята натрия, температуры, монсмера, кислот и щелочи на скорость реакции персульфат + триэтанолamin на воздухе. Установлено, что в присутствии мицелл эмульгатора реакция протекает с самоускорением. Эмульгатор ускоряет начальный период реакции, снижает эффективную энергию активации, но снижает и глубину реакции. Добавки эмульгатора больше 3% не влияют на скорость начального периода реакции. Стирол замедляет реакцию, щелочь увеличивает скорость, ликвидирует начальный медленный период. Скорость реакции при изменении концентрации взятых кислот проходит через максимум.

В первом сообщении [1] было показано, что в атмосфере инертного газа и в присутствии мицелл мерзолята натрия (МТ) скорость реакции персульфат + триэтанолamin почти в два раза увеличивается при 25° по сравнению со скоростью в отсутствие МТ. Ввиду того, что кислород сильно меняет кинетику и механизм реакции персульфат + триэтанолamin [2], мы сочли интересным изучить кинетику этой реакции при доступе кислорода и в присутствии мицелл эмульгатора.

*Влияние начальных концентраций персульфата, триэтанолamina и мерзолята на скорость реакции.* Для выявления зависимости расходования перекиси от концентрации эмульгатора опыты проводились в условиях:  $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$  моль/л, температура 20,7, 25 и 35°C.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые некоторых опытов. Из рисунка следует, что с увеличением количества мерзолята (МТ) в растворе увеличивается начальная скорость. Интересно отметить, что в присутствии МТ не наблюдается накопления промежуточной перекиси (область *abc* на рис. 1), кроме того, по мере увеличения концентрации МТ глубина расхода перекиси уменьшается. Ввиду того, что кинетические кривые сигмоидны, для сравнения полученных данных ограничили сравнением нулевых скоростей, определенных для начального, медленного периода реакции.

Полученные данные приведены в таблице 1.

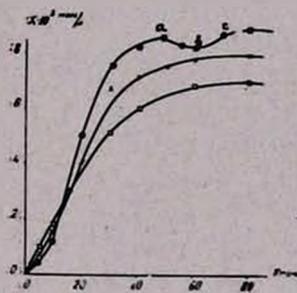


Рис. 1. Влияние количества эмульгатора. Условия опытов:  $(P)_0 = (A)_0 = 0,02$  моль/л,  $t = 25^\circ$ . ● — МТ=0; x — МТ=1,5; □ — МТ=3%.

Таблица 1

Начальные концентрации реагентов:  $(A)_0 = (P)_0 = 0,02$  моль/л

| T°, C                       | 20,7 |     |     |    |    | 25 |     |     |    |    | 35   |     |     |    |    |
|-----------------------------|------|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|------|-----|-----|----|----|
|                             | 0    | 0,5 | 1,5 | 3  | 5  | 0  | 0,5 | 1,5 | 3  | 5  | 0    | 0,5 | 1,5 | 3  | 5  |
| MT, %                       |      |     |     |    |    |    |     |     |    |    |      |     |     |    |    |
| $W_0 \cdot 10^5$ моль/л·мин | 2    | 5   | 6   | 7  | 7  | 4  | 10  | 13  | 14 | 14 | 13,5 | 30  | 30  | 40 | 40 |
| Предельная конверсия, %     | 80   | 71  | 68  | 62 | 60 | 90 | 80  | 79  | 69 | 70 | 100  | 87  | 90  | 83 | 84 |

Из данных таблицы 1 следует также, что при  $MT > 3\%$  не наблюдается изменение в скорости. На основании таблицы графически можно оценить эффективную энергию активации процесса в начальном периоде реакции, откладывая по оси ординат  $\lg W_0$  и по оси абсцисс обратную величину абсолютной температуры. Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

| (MT) <sub>0</sub> , % | 0    | 0,5  | 1,5  | >3   |
|-----------------------|------|------|------|------|
| $E_{эф.}$ , ккал/моль | 26,2 | 23,8 | 22,9 | 21,0 |

Из этих данных следует, что по мере увеличения числа мицелл в растворе, т. е. по мере увеличения общей поверхности раздела фаз, эффективная энергия активации начального медленного периода уменьшается (на 5 ккал/моль). По-видимому, реакция параллельно протекает как в объеме, так и в слоях мицелл, о чем говорит закономерное уменьшение  $E_{эф.}$  по мере увеличения числа мицелл.

*Влияние кислорода и стирола на скорость распада персульфата в присутствии мерзольта.* Для того, чтобы выявить влияние кислорода воздуха на реакцию персульфат + триэтанолламин в присутствии MT, нами изучена скорость расходования персульфата в системе с доступом кислорода и в инертной атмосфере. Полученные кинетические данные обсуждены в работе [1].

Влияние стирола изображено на рисунке 2. Влияния кислорода и стирола сходны. Кислород может связаться с аминным радикалом, а ионы—радикалы  $SO_4^-$ , в основном могут захватываться молекулами мономера, в данном случае—стирола. Сходство в действии обоих веществ заключается в том, что в их присутствии скорость, по крайней мере в начальном периоде реакции, замедляется. По-видимому, замедляющее действие кислорода и стирола заключается в уменьшении длины кинетической цепи. Но между ними имеется и существенное различие. При наличии кислорода и эмульгатора реакция персульфат + триэтанолламин имеет самоускоряющийся характер, чего не

наблюдается в отсутствие кислорода [1]; стирол же подавляет самоускорение (рис. 2).

Интересно отметить, что стирол не влияет на скорость реакции в начальном периоде реакции. Следовательно, кислородом обусловлено самоускорение, а в присутствии стирола его нет. Независимость скорости реакции от количества стирола можно было бы объяснить насыщением им среды.

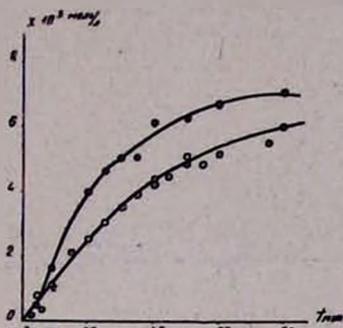


Рис. 2. Влияние стирола. Условия опытов:  $(MT)_0 = 3\%$ ;  $(A)_0 = (P)_0 = 0,02$  моль/л.  $t = 25^\circ$ .  
● —  $(\text{стирол})_0 = 0$ ; ○ —  $(\text{стирол})_0 = 0,05-0,2$  м.л.

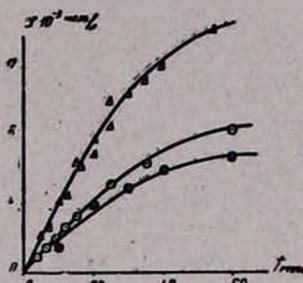


Рис. 3. Влияние щелочи. Условия опытов  $(MT)_0 = 3\%$ ;  $(A)_0 = (P)_0 = 0,02$  моль/л.  $t = 25^\circ$ . ● —  $(\text{КОН}) = 0$ ; ○ —  $(\text{КОН}) = 0,01$ ; △ —  $(\text{КОН}) = 0,1$  моль/л.

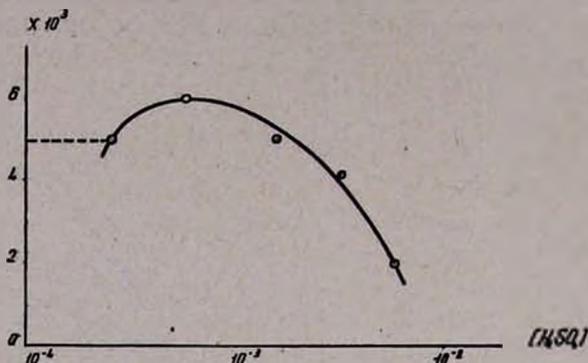
*Влияние щелочи и кислот на скорость реакции персульфат + триэтанолламин в присутствии МТ.* Нами ранее было установлено [2, 3], что щелочь увеличивает скорость реакций персульфата калия с аминами и меняет механизм реакций персульфата с аминспиртами [4]. В этом случае интересно было изучить действие щелочи на скорость реакции персульфат + триэтанолламин в присутствии мерзольята.

На рисунке 3 приведены кинетические данные, полученные под действием различных количеств щелочи. Из рисунка следует, что и в присутствии эмульгатора щелочь увеличивает скорость упомянутой реакции.

Мыла, как известно, подвергаются гидролизу, ускоряемому кислотами. С этой точки зрения естественно предположить, что малые добавки кислоты могут привести к изменению природы слоев мицелл. Если слои мицелл являются очагом протекания реакции, то скорость последней должна зависеть от количества добавленной кислоты. Кроме того, надо учесть, что сопряженные с аминами кислоты  $R_3NH^+$  не способны окисляться персульфатом [2, 4]. В этом отношении кислоты должны уменьшать скорость реакции персульфат + триэтанолламин.

Из рисунка 4 следует, что скорость распада персульфата при изменении количества добавляемой серной кислоты проходит через максимум. Если учесть, что серная кислота может только привести к

снижению скорости, то наличие максимума указывает на то, что имеется еще положительное действие кислоты, которое проявляется при малых концентрациях последней. Для того, чтобы убедиться, что это явление связано с действием ионов водорода, изучалось также



Րիս. 4. ԶաՎիսիմոՒթ յա յիճաՒոՒՄ յիճաՒՈՒՄ ՍԵՐՆՈՒ ՔԻՍԼՈՒԹՅԱՆ ԿՈՆԿԵՆԿՐԱԿԻՆ 30 ՄԻՆՈՒՏ ԵՐՍԽՈՎՈՒՄ ՍԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ

влияние уксусной кислоты. И в этом случае получается максимум действия, с той лишь разницей, что оптимальной концентрацией является  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. По-видимому, положительное действие кислот обусловлено изменением природы слоев мицелл. Надо отметить, что добавки сульфата калия в количестве, равном оптимальной концентрации кислоты, не влияют на скорость реакции.

Երևանսկի ցոսարստՒեննի  
ուՒնիՒերսիտետ

ՍոստուՒիլո 25 ՄԻ 1967

ԷՄՈՒԼՑԱՏՈՐԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ + ՏՐԻԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Զ. Զ. ՉԱԹԻԿՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ ԵՎ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ոստմնասիրված է օդի ներկայությամբ անիոնակաթիվ էմուլզատորի՝ նատրիումի մերզոլյատի ազդեցությունը պերսուլֆատ + տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկայի վրա: Յույց է տրված, որ մերզոլյատի քանակի ավելացման հետ ռեակցիայի սկզբնական տիրույթի արագությունը մեծանում է, բայց նվազում է ռեակցիայի փոխարկման աստիճանը: էմուլզատորը, երբ 3 տոկոսից ավելի է, այլևս չի ազդում ռեակցիայի արագության վրա:

Հիշյալ ռեակցիան ունի ինքնարագացող բնույթ, որը չի դիտվում թթվածնի բացակայությամբ և ստիրոլի ներկայությամբ: Այս վերջինն ընդհանրապես զանդադեցնում է ռեակցիան:

Ուսումնասիրելով ուժեղ հիմքի և ծծմբական ու քացախական թթուների ազդեցությունը, պարզված է, որ հիմքի քանակի ավելացման հետ մեծանում է ռեակցիայի արագությունը: Յուրահատուկ է թթվի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա. վերցրած թթվի քանակից կախումն անցնում է առավելագույնի վրայով: Ենթադրվում է, որ թթվի քիչ քանակները, փոխելով միջեղների մակերևութի բնույթը, ռեակցիայի արագության մեծանալուն նպաստում են ավելի մեծ շահով, քան թթուն նվազեցնում է այն՝ ամինը մասամբ վերածելով համապատասխան զուգորդված թթվի՝  $R_2NH^+$ , որը ինչպես պարզված է մեր նախկին աշխատանքներում, անընդունակ է օքսիդանալու պերսուլֆատով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 643 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 33 (1958).
3. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 387 (1960).
4. О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 70 (1961).

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА  
В ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ —  
ТРИЭТАНОЛАМИН ПРИ ДОСТУПЕ ВОЗДУХА

О. А. ЧАЛТЫКЯН, ДЖ. Г. ЧШМАРИТЯН, М. С. ЧОБАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Установлено, что в присутствии триэтанолamina инициирующая способность персульфата калия значительно повышается. При соотношениях концентраций персульфата и триэтанолamina 1:6 и ниже и при абсолютных концентрациях 0,03 и 0,18 моль/л, соответственно, период индукции отсутствует даже в присутствии воздуха.

Низкая глубина конверсии винилацетата обусловлена быстрым расходом персульфата.

Для инициирования полимеризации винилацетата в водных растворах часто применяются перекисные соединения, например, перекись водорода [1], персульфаты [2].

Инициирующая способность перекисей безусловно обусловлена образованием свободных радикалов вследствие их гомолиза при температурах выше температуры их термического распада.

Известно, что применением восстановителей становится возможным понижение температуры инициирования. Такими восстановителями являются соль Мора, сульфит натрия, меркаптаны, нитрат серебра, тиосульфат натрия и т. д. [3]. Надо при этом иметь в виду, что при доступе кислорода значительно удлиняется период индукции полимеризации винилацетата в эмульсии [4]. Наши работы показали, что триэтаноламин является хорошим восстановителем, вызывающим гомолитический распад персульфата [5].

Предметом настоящего исследования является изучение особенностей инициирования полимеризации винилацетата в эмульсиях системой персульфат—триэтаноламин.

## Экспериментальная часть

Скорость полимеризации определялась по убыли концентрации винилацетата путем бромирования оставшегося мономера в пробах латекса. Применялись пятикратно перекристаллизованный персульфат калия, триэтаноламин марки „для хелатометрии“, дважды перегнанная вода. Винилацетат дважды перегонялся на колонке. В качестве эмульгатора служил частично омыленный поливинилацетат.

В первой серии опытов изучалось влияние концентрации персульфата калия на скорость полимеризации винилацетата в водной эмульсии при 60° и доступе воздуха. Полученные данные иллюстри-

рованы на рисунке 1, из которого следует, что при иницировании полимеризации винилацетата персульфатом калия имеется период индукции продолжительностью от 40 до 80 минут и кинетические кривые имеют S-образный вид.

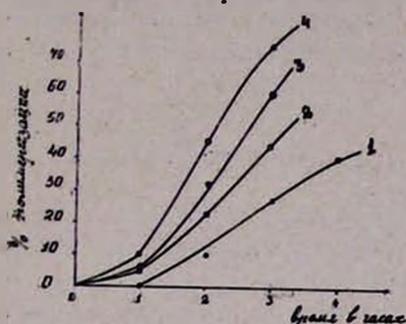


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата в водной эмульсии от концентрации персульфата при 60°. 1 —  $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $[P]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $[P]_0 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $[P]_0 = 10,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

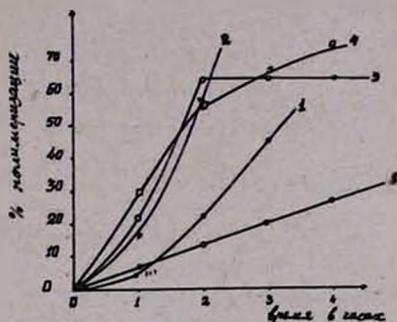


Рис. 2. Влияние начальной концентрации триэтаноламина (A) на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата при 60° и  $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 1 —  $[A]_0 = 0$ ; 2 —  $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $[A]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ ; 5 —  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Влияние начальной концентрации триэтаноламина на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата изучалось при  $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л = const и температуре 60°. Полученные данные иллюстрированы на рисунке 2. Из этого рисунка следует, что триэтаноламин в количестве до  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л увеличивает скорость полимеризации, однако при  $(A)_0 > 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л наблюдается значительное замедление процесса. Кроме того, абсолютная концентрация триэтаноламина сильно влияет не только на скорость полимеризации, но и на вид кинетической кривой. Интересно отметить, что при  $(A)_0 > 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л полимеризация протекает без индукционного периода даже при доступе кислорода воздуха.

Если при соотношении  $\frac{[P]_0}{[A]_0} = 0 \div 4$  латекс агрегативно не устойчив, то при больших содержаниях триэтаноламина он становится агрегативно устойчивым.

Ввиду сказанного особый интерес представляло изучение влияния абсолютных концентраций как персульфата, так и триэтаноламина на скорость полимеризации. Полимеризация проводилась при 60° и  $\frac{[A]_0}{[P]_0} = 8 = \text{const}$ . Данные иллюстрированы на рисунке 3, из которого

следует, что только при  $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $(A)_0 = 4 \cdot 10^{-2}$  моль/л кинетическая кривая имеет S-образный вид, в остальных случаях процесс протекает без периода индукции и без самоускорения. Ин-

интересно отметить, что после некоторой глубины превращения наблюдается полная остановка процесса; кроме того, после некоторого значения начальной концентрации триэтанолamina имеет место уменьшение скорости полимеризации с ростом концентрации триэтанол-амина.

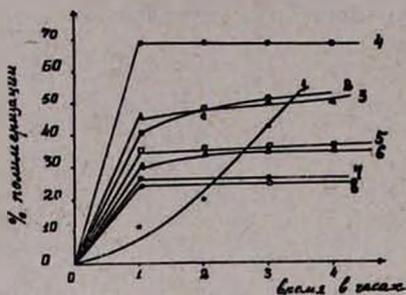
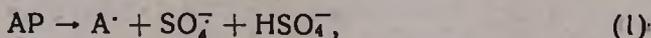
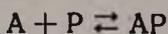


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации винилацетата в эмульсии от начальных концентраций персульфата и триэтанол-амина при

$\frac{[A]_0}{[P]_0} = 8 = \text{const}$  и  $60^\circ$ . 1— $[P]_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ ; 2— $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ ; 3— $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 16 \cdot 10^{-2}$ ; 4— $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 24 \cdot 10^{-2}$ ; 5— $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 32 \cdot 10^{-2}$ ; 6— $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 40 \cdot 10^{-2}$ ; 7— $[P]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 48 \cdot 10^{-2}$ ; 8— $[P]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ ,  $[A]_0 = 64 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

персульфата [5], но одновременно принимает активное участие в элементарных актах роста, обрыва и передачи цепи.

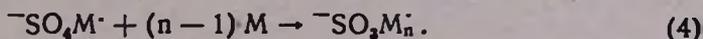
Особое внимание привлекают кривые рисунка 2. С увеличением начальной концентрации триэтанол-амина сокращается период индукции даже в присутствии кислорода, и полимеризация протекает без самоускорения. Однако, дальнейшее увеличение концентрации триэтанол-амина приводит даже к уменьшению общей скорости полимеризации, но опять-таки без появления индукционного периода. Ликвидация периода индукции и ингибирующее действие кислорода, по-видимому, обусловлены не только быстрой генерацией свободных ионов-радикалов  $SO_4^-$  вследствие распада комплекса амин+персульфат [5]:



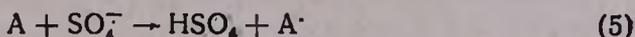
но также расходом растворенного кислорода вследствие акта [8]:



Конечно, наряду с упомянутыми элементарными актами протекает также инициирование и рост полимерных цепей:



Уменьшение скорости полимеризации с увеличением начальной концентрации триэтанолamina по всей вероятности обусловлено, с одной стороны, тем, что персульфат быстро расходуется, с другой стороны, молекулы амина конкурируют с мономером за захват иона-радикала  $SO_4^-$ :



В данном случае речь идет о конкуренции актов (3) и (5).

В пользу предположения, что увеличение концентрации триэтанолamina вызывает быстрое израсходование персульфата, говорят данные таблицы.

Таблица

Полимеризация винилацетата в эмульсии при  $(A)_0 = 0,047$  моль/л = const с постепенным прибавлением персульфата

| Время, часы                 | 0    | 1    | 2    | 3  |
|-----------------------------|------|------|------|----|
| Добавка персульфата, моль/л | 0,01 | 0,02 | 0,01 | —  |
| % полимеризации             | 0    | 23,7 | 46,5 | 97 |

Механизм действия триэтанолamina осложняется еще и тем, что он может обрывать также растущие цепи  $R_n^{\cdot} + HA \rightarrow R_nH + A^{\cdot}$  (6).

При применении поливинилового спирта в качестве эмульгатора, нельзя не учитывать возможность взаимодействия компонентов инициаторов с ацетатными группами эмульгатора. Действительно, с увеличением процентного содержания ацетатных групп в поливиниловом спирте укорачивается период гелеобразования.

Ереванский государственный университет

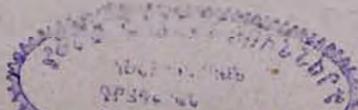
Поступило 1 VII 1967

ՕՂԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԻ ՊԵՐՍՈՒՆԼԻՅԱՏ-ՏՐԻԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆ  
ՄԻՍՏԵՄՈՎ ԶՐԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻԱՅՈՒՄ ՎԵՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ  
ՀԱՐՈՒՑՈՒՄԸ:

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ, Զ. Հ. ԶՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Մ. Ս. ՉՈՐԱՆՅԱՆ ԵՎ Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրված, որ օղի ներկայությամբ տրիէթանոլամինը մեծացնում է պերսուլֆատի էմուլսիայում վինիլացետատը պոլիմերիզու ընդունակությունը: Ուսումնասիրելով առանձին-առանձին պերսուլֆատի և տրիէթանոլամինի ելա-



լին կոնցենտրացիաների ազդեցությունը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերման արագության վրա, հաստատված է, որ սիստեմում պերսուլֆատի նկատմամբ տրիէթանոլամինի ավելցուկ ունենալու դեպքում նույնիսկ օդի ներկայության մեջ պոլիմերում ընթանում է առանց ինդուկցիոն ժամանակամիջոցի Տրիէթանոլամինի մեծ ավելցուկը բացասաբար է ազդում պոլիմերման արագության վրա: Ընթացողում է, որ տրիէթանոլամինը, բացի պերսուլֆատի համոլիդի արագությունը մեծացնելուց, մասնակցում է նաև առաջնային և պոլիմերային ռադիկալների հատման տարրական ակտերին: Հաստատված է, որ տրիէթանոլամինի ներկայության մեջ փոխարկման ոչ մեծ խորությունը հիմնականում պայմանավորված է պերսուլֆատի արագ սպառումով: Ցույց է տրված նույնպես, որ էմուլզատորում պոլիվինիլպիրտում ացետատային խմբերի տոկոսային բաղադրության մեծացման հետ արագանում է ժելագոյացումը, որն ապացույց է հարուցող սիստեմի բաղադրիչների և էմուլզատորի մոլեկուլի միջև անմիջական փոխազդեցության առկայության:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ушакова, М. Вилкина, А. Егорова, Н. Бройтман, ЖПХ, 13, 120 (1940); Т. Motoyama, S. Okamura, Chem. High. Polym. (Japan), 10, 103 (1953); С. А., 48, 142891 (1954); Британский патент, 615429; С. А., 43, 4895h (1949).
2. D. Coffey, J. Phillipson, Британский патент 776181, [С. А., 51, 15175 (1957)]; D. Quast, J. Phillipson, Британский патент, 779557, [С. А., 51, 187011 (1957)].
3. Британский патент, 894450, [С. А., 50, 135061 (1956)]; P. Canterino, патент США, 2694052; С. А., 49, 4336c (1955); Okamura, N. Urukawa, Chem. High. Polym. (Japan), 7, 204 (1950), [С. А., 46, 484 (1952)].
4. D. Napper, A. Parst, J. Pol. Sci., 61, № 171, 113 (1962).
5. Օ. Չալտյան, Ա. Շամելյան, Ն. Բեյլերյան, ДАН АрмССР, 39, № 1, 34 (1964).
6. Ս. Մխիտարյան, Օ. Չալտյան, Ն. Բեյլերյան, Арм. хим. ж., 21, 575 (1968).
7. Ն. Բեյլերյան, Բ. Տոգոյոնյան, Օ. Չալտյան, ДАН АрмССР, 34, 20 (1962).
8. Ա. Շամելյան, Ն. Բեյլերյան, Ученые записки ЕГУ, № 2, 24 (1967).

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

А. В. МУШЕГЯН, Ф. С. КИНОЯН и Т. Г. ҚАРАПЕТЯН

Изучением интенсивности поглощения ОН-групп диметил-, метилэтил-, диэтил- и метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинолов при различных концентрациях в растворителе  $CCl_4$  установлено, что характер ассоциации межмолекулярного типа. Наряду с этим обнаружена также ассоциация типа  $\pi$ -водородной связи. Изучена интенсивность поглощения ОН-групп при различных температурах (293—263°K) и получены значения энергии водородных связей. Из сопоставления энергии водородных связей с экспериментально определенными значениями энергии активации сделан вывод, что истинная энергия активации реакции для вышеуказанных мономеров должна быть примерно одинаковой.

При помощи ИК спектров показаны некоторые структурные особенности винилэтинилкарбинолов.

В работе Мацюяна и сотрудников [1] наблюдалось, что в гомологическом ряду третичных винилэтинилкарбинолов способность к полимеризации меняется в следующем порядке: метилбутилвинилэтинилкарбинол (МБВЭК) > диэтилвинилэтинилкарбинол (ДЭВЭК) > метилэтилвинилэтинилкарбинол (МЭВЭК) > диметилвинилэтинилкарбинол (ДМВЭК), т. е. способность к полимеризации повышается с увеличением объема алкильных групп мономеров. По мнению авторов, причина столь странного поведения мономеров может быть связана с образованием межмолекулярных водородных связей. Несмотря на многочисленные работы [2], посвященные влиянию водородной связи на скорость химических превращений, в литературе нет сведений о влиянии этой связи на скорость полимеризации мономеров. Настоящая работа посвящена исследованию методом инфракрасной спектроскопии характера ассоциации, определению энергии водородных связей с целью сопоставления ее со скоростью и энергией активации реакции полимеризации, а также изучению некоторых структурных особенностей мономеров.

### Экспериментальная часть

Измерения проведены на двухлучевом инфракрасном приборе УР-10 при различных концентрациях мономера и различных температурах, в хорошо очищенном растворителе— $CCl_4$ . Для снятия спектров при различных температурах были использованы специальные кюветы с нагревательным кожухом.

Измерение интегральной интенсивности гидрокисльных групп осуществлено двумя методами: а) взвешиванием бумаги, вырезанной по контуру полосы и б) планиметром типа ПП—2К.

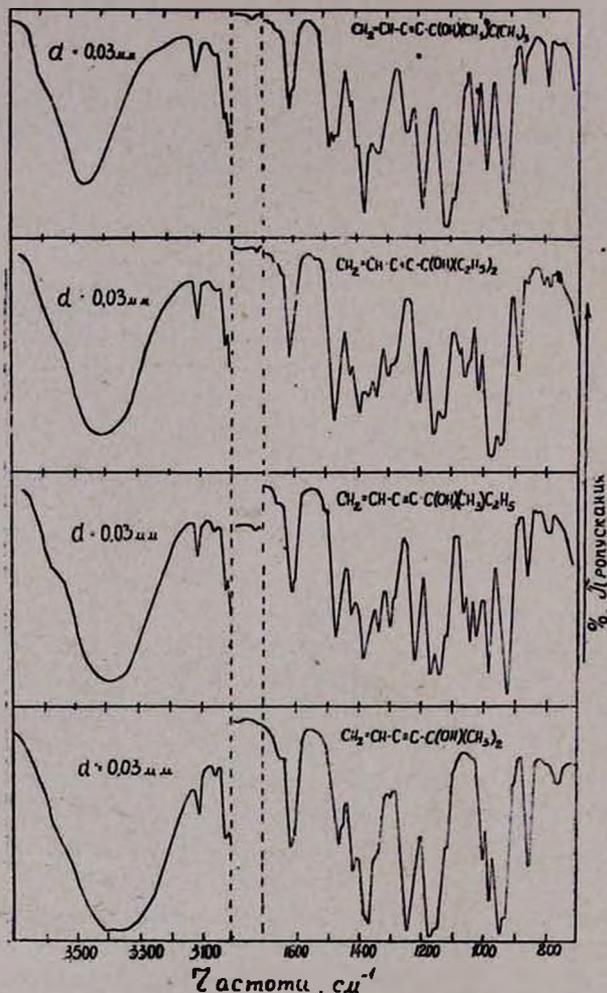


Рис. 1.

Исследования структурных особенностей вышеуказанных мономеров методом ИК спектроскопии привели к следующим выводам. В ИК спектрах мономеров (рис. 1) хорошо проявляются как валентные, так и деформационные колебания, характерные для однозамещенной сопряженной винильной группы (3100, 3010, 1610, 980—970, 930—920  $\text{cm}^{-1}$ ). Интенсивность колебания, характеризующего ацетиленовую связь, слабая (2210  $\text{cm}^{-1}$ ). Характер пониженной интенсивности сопряженного ацетилена не полностью ясен. Основным предположением является то, что гидрокисльные группы экранируют ацетилен, что сильно влияет на активность ИК поглощения ацетиленовой группировки. Это предположение подтверждается в частности исследованием

хлорзамещенных винилацетиленовых систем, в которых поглощение ацетилена характеризуется отчетливо выраженной полосой.

В спектре КР карбинолов ацетилен характеризуется интенсивными дуплетами (при 2220 и 2240  $\text{см}^{-1}$ ), характер и проявление которых заслуживают особого внимания.

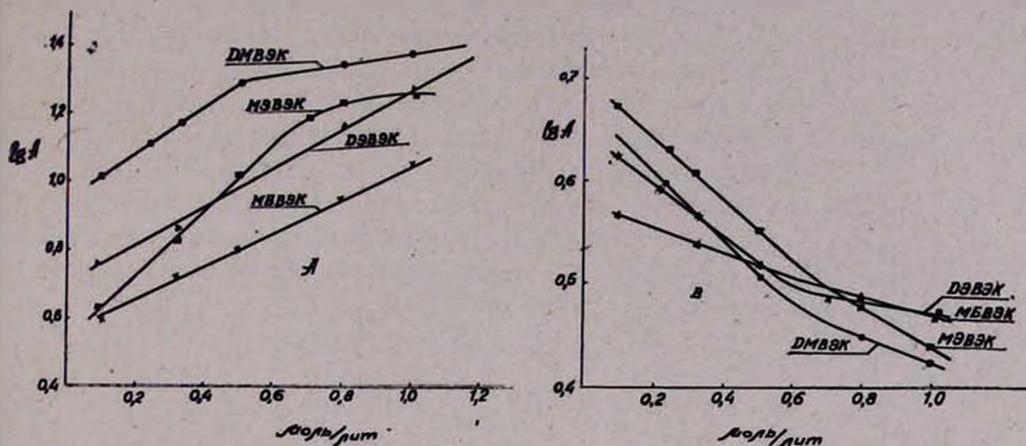


Рис. 1.

В ИК спектрах колебания, относящиеся к С—О группе в третичных спиртах, появляются в следующих областях: ДМВЭК—1170 и 1150  $\text{см}^{-1}$ , МЭВЭК—1165 и 1135  $\text{см}^{-1}$ , ДЭВЭК—1150 и 1120  $\text{см}^{-1}$  и МБВЭК при 1110 и 1080  $\text{см}^{-1}$ . К валентному колебанию ОН относится интенсивная и широкая полоса в области 3300—3500  $\text{см}^{-1}$ .

Для определения характера ассоциации мономеров исследованы валентные колебания ОН в разбавленных растворах  $\text{CCl}_4$  (0,05—1М). Выяснилось, что выше 0,5 М ДЭВЭК и МЭВЭК характеризуются частотами при 3610, 3450, 3470, 3375, 3230  $\text{см}^{-1}$ , а ДЭВЭК и МБВЭК при 3610, 3470—3480  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение при 3610  $\text{см}^{-1}$  относится к свободному гидроксилу, а при 3450—3480  $\text{см}^{-1}$  к димеру. Высшие ассоциаты характеризуются поглощением при 3375, 3230  $\text{см}^{-1}$ . Из сказанного следует, что при данной концентрации высшие ассоциаты существуют только в ДМВЭК и МЭВЭК, а в остальных случаях единственный ассоциат—димер. Действительно, при построении графика зависимости интегральной интенсивности свободной и связанной гидроксильных групп от концентрации, прямолинейная зависимость наблюдается только для ДЭМВЭК и МБВЭК, а в случае ДМВЭК и МЭВЭК такая же зависимость в пределах концентрации 0,05—0,4 М (рис. 2 А). Аналогичная картина наблюдается для свободных гидроксильных групп (рис. 2 В).

Если исходить из значений, полученных для С—О в третичных спиртах, то наблюдается следующая картина. При переходе от  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  радикала к третичному  $\text{C}_4\text{H}_9$  радикалу наблюдается закономерное смещение основных частот (смещение составляет —5 и —15, —20 и —30, —50 и —70  $\text{см}^{-1}$ ), т. е. в зависимости от стерических препятствий

деформационные колебания смещаются в сторону низких частот, как это наблюдается в ряде работ [3]. Действительно, при построении модели этих соединений оказывается, что в МБВЭК гидроксильная группа, ввиду пространственных затруднений, сильно фиксирована, вследствие чего внутреннее вращение ее заторможено, как это обычно имеет место в кристаллических решетках. Это явление, по-видимому, должно сказываться на структуре водородных связей (например, структура димера циклического строения). Кроме вышеуказанных частот, которые характеризуют межмолекулярную ассоциацию, в сильно разбавленных растворах обнаруживается также частота поглощения  $3575-3577 \text{ см}^{-1}$ , которая хорошо проявляется в ИК спектрах МБВЭК и ДЭВЭК. При разбавлении частота остается постоянной, что дает основание приписать ее внутримолекулярным  $\pi$ -водородным связям. В спектрах ДМВЭК и МЭВЭК  $\pi$ -водородная связь проявляется в виде широкой и слабой полосы ( $3560-3580 \text{ см}^{-1}$ ).

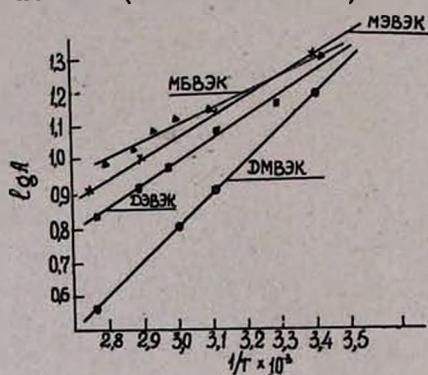
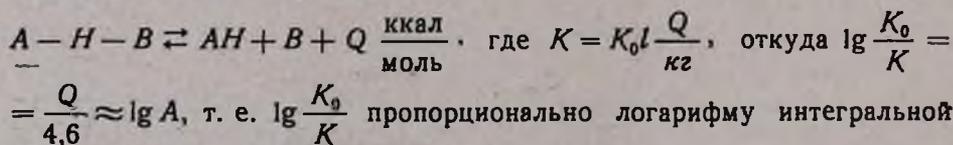


Рис. 3.

Для вычисления связи между энергией водородной связи и скоростью реакции полимеризации мономеров исследована кинетика в температурном интервале  $293-363^\circ\text{K}$ . Энергии были вычислены исходя из следующей схемы:



интенсивности ассоциированных ОН-групп. Из вышесказанного следует, что  $Q = 4,6 \lg \alpha$ , где  $\alpha$  угол наклона линий зависимости  $\frac{\lg A}{1/T}$  к оси абсцисс.

На рисунке 3 построена зависимость интегральной интенсивности от  $1/T$ .

Как видно из приведенных данных (табл. 1), энергия водородных связей увеличивается с уменьшением объема алкильных групп. При сопоставлении данных, полученных в работе [1] (табл. 2), видно, что

по мере увеличения энергии водородных связей уменьшается скорость реакции. Полученные данные находятся в согласии с энергией активации.

Таблица 1

| Мономер | Растворитель     | Концентрация, М | Температура, °К | Энергия водородных связей, ккал/моль |
|---------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
| ДМВЭК   | CCl <sub>4</sub> | 0,25            | 292—363         | 4,6                                  |
| МЭВЭК   | CCl <sub>4</sub> | 0,25            | 292—363         | 2,76                                 |
| ДЭВЭК   | CCl <sub>4</sub> | 0,25            | 292—363         | 2,62                                 |
| МБВЭК   | CCl <sub>4</sub> | 0,25            | 292—363         | 2,16                                 |

Таблица 2

| Мономер | Энергия активации, ккал/моль | Предэкспоненц. множит. | моль/л·сек. | Энергия водородных связей, ккал/моль |
|---------|------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------------------|
| ДМВЭК   | 20,4                         | 143,7                  | 1,4         | 4,6                                  |
| МЭВЭК   | 18,7                         | 15,4                   | 1,81        | 2,76                                 |
| ДЭМВЭК  | 16,8                         | 1,2                    | 1,86        | 2,62                                 |
| МБВЭК   | —                            | —                      | 12,77       | 2,16                                 |

Если принять, что водородная связь уменьшает активность реагирующей группы, то истинную энергию активации можно определить по формуле:

$$E_u = E_a - \alpha Q,$$

где  $E_u$  — истинная энергия активации;  $E_a$  — эффективная энергия активации (1);  $Q$  — энергия водородных связей;  $\alpha$  — коэффициент  $\leq 1$ . Полученные значения, приведенные в таблице 3, показывают, что истинная энергия активации для всех реакций примерно одинакова.

Таблица 3

| Мономер | $E_a$ , ккал/моль | $E_u$ , ккал/моль |
|---------|-------------------|-------------------|
| ДМВЭК   | 20,4              | 15,8              |
| МЭВЭК   | 18,7              | 15,9              |
| ДЭВЭК   | 16,7              | 14,1              |

При измерении температурной зависимости наблюдается смещение димерной полосы в сторону высоких частот. Смещение составляет  $10 \text{ см}^{-1}$  при  $313^\circ\text{К}$  и  $30 \text{ см}^{-1}$  при  $363^\circ\text{К}$ . В полосах валентных колебаний свободных гидроксильных групп смещение не наблюдается.

По методу Куна (4) вычислены расстояния  $\text{ОН} \cdots \text{О}$  групп (табл. 4).

Таблица 4

| Мономер | Свободный<br>ОН, $\text{см}^{-1}$ | Связанный<br>ОН, $\text{см}^{-1}$ | $\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Расстояние<br>ОН...О, Å |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| ДМВЭК   | 3610                              | 3450                              | 160                            | 1,07                    |
| МЭВЭК   | 3610                              | 3570                              | 140                            | 1,16                    |
| ДЭВЭК   | 3610                              | 3470                              | 140                            | 1,16                    |
| МБВЭК   | 3610                              | 3480                              | 130                            | 1,22                    |

Значения, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о том, что сдвиг, вызванный водородными связями, тем больше, чем короче расстояние между ними.

Авторы выражают благодарность Манташяну А. А., принявшему участие в обсуждении результатов.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 30 V 1967

ՀՐԱՄՆԱՅԻՆ ԿԱՊԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԿԱՐՔԻՆՈԼԵՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԻՆՎԵՍՏԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Վ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-, մեթիլէթիլ-, դիեթիլ-, մեթիլ-երրորդային-բուտիլ-վինիլէթիլնիլկարբինոլների ՕՆ խմբի վարքը կախված ինչպես լուծույթի կոնցենտրացիայից  $\text{CCl}_4$ -ում, նույնպես և ջերմաստիճանից:

Ցույց է տրվել, որ ՕՆ խմբի ասոցումը հիմնականում միջմոլեկուլային է: Ջրածնային կապի էներգիայի և պոլիմերման ռեակցիայի արագության միջև կապը հայտնաբերելու նպատակով կինետիկական չափումների միջոցով որոշված է ջրածնային կապի էներգիան:

Ցույց է տրված, որ ջրածնային կապի էներգիան փոքրանում է ակտիվ խմբերի ծավալի մեծացմանը զուգընթաց: Վերջինս լավ համապատասխանում է կինետիկական չափումներից ստացված տվյալներին:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокомол. соед. 7, 1159 (1965).
2. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 24, 275 (1955).
3. A. R. H. Coie, R. N. Jones, K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc., 74, 5571 (1952).
4. L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952).
5. H. Rosenkrantz, L. Zablon, там же, 75, 903 (1953).
6. A. Fürst, H. P. Kuhn, R. Ir. Scontoni, H. H. Günthard, Helv. Chim. Acta, 25, 951 (1952).

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Е. А. ЕРЗНКЯН и К. А. КОСТАНЯН

Исследовано влияние окислов двухвалентных металлов ( $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{BaO}$ ) на электропроводность литий-силикатного стекла при  $1000-1300^\circ$  и содержании 25 и 35 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 6, 12 и 18 мол. %  $\text{RO}$ . Дано соответствующее теоретическое объяснение.

Исследование проводимости расплавленных щелочно-силикатных стекол показывает, что величина их электропроводности при сравнительно высоких содержаниях щелочных окислов (13—40 мол. %) определяется концентрацией последних.

При этом наблюдается непрерывный рост эквивалентной электропроводности щелочно-силикатных расплавов с повышением концентрации щелочного иона [1]. Размер ионного радиуса щелочного иона не оказывает заметного влияния на величину электропроводности этих расплавов. Ввиду сравнительно высоких значений энергии активации электропроводности щелочно-силикатных расплавов ( $\Delta H^* = 31-52$  кдж/моль) объяснение роста проводимости с концентрацией щелочного иона лишь увеличением подвижности щелочных ионов (гротгусовский механизм проводимости [2]) признано недостаточным. На величину электропроводности расплавленных щелочных силикатов основное влияние оказывает концентрация ионогенных узлов кремне-кислородной квазирешетки; при этом с ростом концентрации этих узлов происходит увеличение скорости движения щелочных ионов (не исключается также и движение по гротгусовскому механизму) и повышение степени диссоциации щелочных ионов [1].

Исследование влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость расплавленных щелочно-силикатных стекол представляет практический и теоретический интерес. Известно, что введение окислов двухвалентных металлов в натрий- и калий-силикатные стекла в общем приводит к снижению проводимости расплава: в натриевых стеклах это снижение небольшое [3], а в калиевых—значительное [4]. С этой точки зрения интересно исследование влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость расплавленных литий-силикатных стекол.

Были сварены 4 серии стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  с 25 и 35 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 6, 12 и 18 мол. %  $\text{RO}$ , где  $\text{RO} = \text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{BaO}$ ; составы стекол приведены в таблице 1.

В бериллиевых и бариевых системах дополнительно изучены стекла с 3, 9 и 15 мол. %  $\text{RO}$  при постоянном содержании 25 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  (табл. 2).

Таблица 1

## Составы стекол

| Окислы            | I серия   |        |        | II серия  |        |        | III серия |        |        | IV серия  |        |        |
|-------------------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
|                   | стекло, № | мол. % | вес. % | стекло, № | мол. % | вес. % | стекло, № | мол. % | вес. % | стекло, № | мол. % | вес. % |
| Li <sub>2</sub> O | 65        | 25     | 14,81  | 181       | 25     | 15,47  | 188       | 25     | 16,18  | 75        | 35     | 22,08  |
| BeO               |           | 6      | 2,98   |           | 12     | 6,22   |           | 18     | 9,75   |           | 6      | 3,17   |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 69     | 82,21  |           | 63     | 78,31  |           | 57     | 74,07  |           | 59     | 74,75  |
| Li <sub>2</sub> O | 66        | 25     | 14,55  | 182       | 25     | 14,92  | 189       | 25     | 15,27  | 76        | 35     | 21,67  |
| MgO               |           | 6      | 4,68   |           | 12     | 9,59   |           | 18     | 14,73  |           | 6      | 4,97   |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 69     | 80,77  |           | 63     | 75,49  |           | 57     | 69,98  |           | 59     | 73,36  |
| Li <sub>2</sub> O | 67        | 25     | 14,29  | 183       | 25     | 14,37  | 190       | 25     | 14,43  | 77        | 35     | 21,25  |
| CaO               |           | 6      | 6,43   |           | 12     | 12,92  |           | 18     | 19,48  |           | 6      | 6,83   |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 69     | 79,28  |           | 63     | 72,71  |           | 57     | 66,09  |           | 59     | 71,92  |
| Li <sub>2</sub> O | 68        | 25     | 13,88  | 184       | 25     | 13,57  | 191       | 25     | 13,26  | 78        | 35     | 20,61  |
| ZnO               |           | 6      | 9,08   |           | 12     | 17,75  |           | 18     | 26,01  |           | 6      | 9,62   |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 69     | 77,04  |           | 63     | 68,68  |           | 57     | 60,73  |           | 59     | 69,77  |
| Li <sub>2</sub> O | 69        | 25     | 13,19  | 185       | 25     | 12,31  | 192       | 25     | 11,53  | 79        | 35     | 19,52  |
| CdO               |           | 6      | 13,61  |           | 12     | 25,40  |           | 18     | 35,67  |           | 6      | 14,39  |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 69     | 73,20  |           | 63     | 62,29  |           | 57     | 52,80  |           | 59     | 66,09  |
| Li <sub>2</sub> O | 70        | 25     | 12,85  | 186       | 25     | 11,73  | 193       | 25     | 10,78  | 80        | 35     | 19,00  |
| BaO               |           | 6      | 15,84  |           | 12     | 28,90  |           | 18     | 39,84  |           | 6      | 16,71  |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 69     | 71,31  |           | 63     | 59,37  |           | 57     | 49,38  |           | 59     | 64,29  |

Таблица 2

| Окислы            | Стекло, № | Мол. % | Вес. % | Стекло, № | Мол. % | Вес. % | Стекло, № | Мол. % | Вес. % |
|-------------------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| Li <sub>2</sub> O | 121       | 25     | 14,53  | 123       | 25     | 15,15  | 125       | 25     | 15,82  |
| BeO               |           | 3      | 1,46   |           | 9      | 4,56   |           | 15     | 7,94   |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 72     | 84,01  |           | 66     | 80,29  |           | 60     | 76,24  |
| Li <sub>2</sub> O | 126       | 25     | 13,52  | 128       | 25     | 12,27  | 130       | 25     | 11,24  |
| BaO               |           | 3      | 8,32   |           | 9      | 22,67  |           | 15     | 34,60  |
| SiO <sub>2</sub>  |           | 72     | 78,16  |           | 66     | 65,06  |           | 60     | 54,16  |

Стекла варились из промытого кварцевого песка (авдеевского) и чистых реактивов: углекислых лития, магния, кальция, кадмия, бария, окислов бериллия и цинка. Варка производилась в 0,4 л корундовых или 1 л кварцевых тиглях в пламенной печи, отапливаемой керосином. Измерение электропроводности производилось в температурном интервале 900—1300° методом моста переменного тока, описанным в работе [5].

В таблице 3 приведены значения удельного сопротивления измеренных стекол. Зависимость удельной электропроводности некоторых из исследованных стекол от температуры представлена на рисунке 1 в виде графика  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ . Прямолинейный ход этого графика говорит о том, что температурная зависимость электропровод-

Таблица 3  
Значения удельного сопротивления в ом·см стекол  $Li_2O-RO-SiO_2$   
(составы в табл. 1 и 2)

| Стекло,<br>№ | Температура, °C |      |      |      | Стекло,<br>№ | Температура, °C |      |      |      |
|--------------|-----------------|------|------|------|--------------|-----------------|------|------|------|
|              | 1000            | 1100 | 1200 | 1300 |              | 1000            | 1100 | 1200 | 1300 |
| 65           | 2,10            | 1,50 | 1,20 | 1,00 | 188          | 1,60            | 1,20 | 0,95 | 0,80 |
| 66           | 2,35            | 1,60 | 1,20 | 1,10 | 189          | 1,70            | 1,25 | 1,00 | 0,90 |
| 67           | 2,40            | 1,70 | 1,30 | 1,10 | 190          | 2,20            | 1,60 | 1,25 | 1,00 |
| 68           | 2,05            | 1,40 | 1,05 | 0,95 | 191          | 1,90            | 1,20 | 0,90 | —    |
| 69           | 1,90            | 1,40 | 1,10 | 1,00 | 192          | 1,40            | 1,10 | 0,95 | 0,80 |
| 70           | 2,80            | 2,10 | 1,60 | 1,30 | 193          | 3,50            | 2,50 | 2,00 | 1,75 |
| 181          | 1,60            | 1,30 | 1,00 | 0,90 | 75           | 0,80            | 0,60 | 0,50 | 0,40 |
| 182          | 2,05            | 1,60 | 1,40 | 1,10 | 76           | 0,90            | 0,60 | 0,50 | 0,40 |
| 183          | 2,05            | 1,45 | 1,20 | 0,95 | 77           | 0,90            | 0,70 | 0,60 | 0,50 |
| 184          | 1,75            | 1,30 | 1,00 | 0,95 | 78           | 0,70            | 0,60 | 0,50 | 0,40 |
| 185          | 1,50            | 1,20 | 0,90 | 0,85 | 79           | 0,80            | 0,60 | 0,50 | 0,40 |
| 186          | 2,50            | 1,90 | 1,50 | 1,20 | 80           | 0,90            | 0,70 | 0,65 | 0,55 |
| 121          | 2,10            | 1,45 | 1,20 | 0,95 | 126          | 2,70            | 1,80 | 1,30 | 1,10 |
| 123          | 2,00            | 1,40 | 1,20 | 1,00 | 128          | 2,40            | 1,75 | 1,35 | 1,15 |
| 125          | 1,90            | 1,40 | 1,10 | 1,00 | 130          | 3,90            | 2,75 | 2,05 | 1,70 |

ности исследованных стекол хорошо подчиняется уравнению простой экспоненты, которая в логарифмированном виде пишется:

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

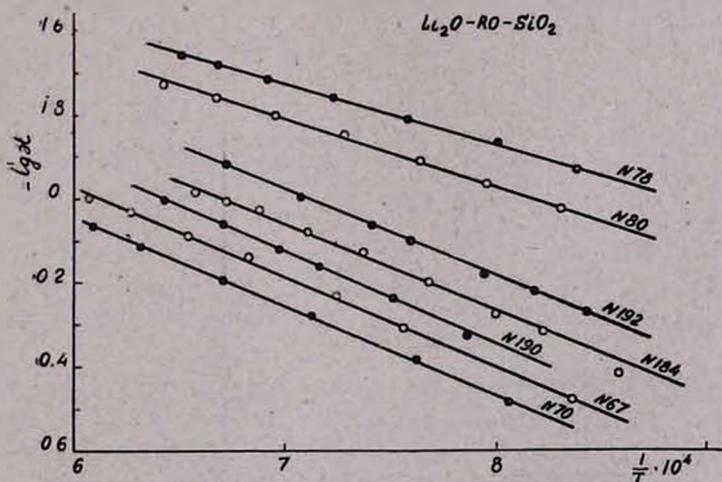


Рис. 1.

Значительное влияние на проводимость оказывает кристаллизация расплава. Некоторые из выбранных составов подверглись кристаллизации. На графике  $\lg x - \frac{1}{T}$ , как видно из рисунка 2, кристаллизация приводит к скачкообразному снижению проводимости, в то время как для некристаллизующихся составов при переходе в

высоковязкое состояние происходит плавное изменение графика  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ .

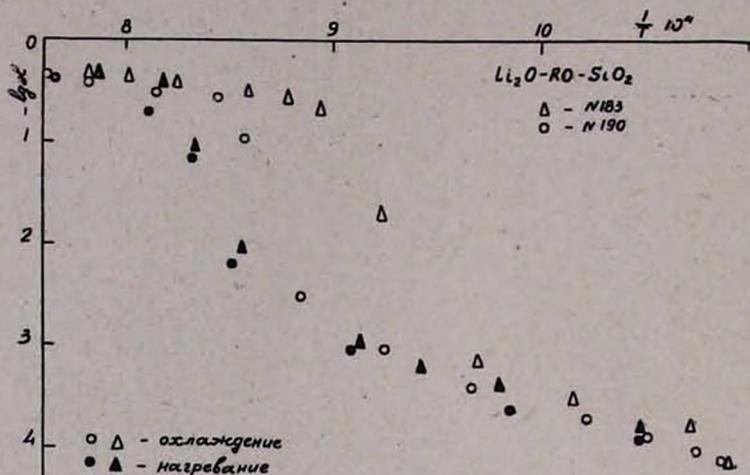


Рис. 2.

Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения (1) приведены в таблице 4.

Таблица 4

| Стекло, № | $A$  | $B$  |
|-----------|------|------|-----------|------|------|-----------|------|------|-----------|------|------|
| 65        | 1,20 | 1870 | 181       | 1,36 | 2000 | 188       | 1,44 | 2100 | 75        | 1,29 | 1500 |
| 66        | 1,11 | 1800 | 182       | 1,10 | 1800 | 189       | 1,50 | 2200 | 76        | 1,48 | 1800 |
| 67        | 1,29 | 2100 | 183       | 1,36 | 2100 | 190       | 1,55 | 2400 | 77        | 1,38 | 1700 |
| 68        | 1,30 | 2000 | 184       | 1,41 | 2100 | 191       |      |      | 78        | 1,29 | 1450 |
| 69        | 1,22 | 1900 | 185       | 1,30 | 1900 | 192       | 1,49 | 2100 | 79        | 1,31 | 1500 |
| 70        | 1,15 | 2000 | 186       | 1,25 | 2100 | 193       | 1,42 | 2500 | 80        | 1,31 | 1600 |
| 121       | 1,36 | 2100 | 123       | 2,16 | 3100 | 125       | 1,31 | 2000 |           |      |      |
| 126       | 1,42 | 2300 | 128       | 1,49 | 2400 | 130       | 1,46 | 2600 |           |      |      |

На рисунке 3 показаны изотермы проводимостей (1100 и 1300°C) литий-силикатных расплавов при замене кремнезема окислами двухвалентных металлов (содержание окиси лития постоянное—25 мол. %).

Как видно из приведенных данных, введение окислов бериллия, магния, кальция цинка и кадмия (до 18 мол. %) приводит к небольшому увеличению проводимости. При этом сравнительно более сильное повышение наблюдается при введении окислов цинка и кадмия. Несколько отличным является поведение окиси бария: введение его до 10—12 мол. % практически не влияет на проводимость расплавленного литий-силикатного стекла, а дальнейшее введение приводит к снижению проводимости.

Сходную картину наблюдаем в серии стекол с 35 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Здесь, как видно из рисунка 4, введение окислов двухвалентных металлов также приводит к увеличению проводимости, причем в общем более значительному, чем в предыдущем случае. Например, при введении 6 мол. %  $\text{ZnO}$  в стекло с 25 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$   $\Delta \lg \rho = 0,06$ , а с 35 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$   $\Delta \lg \rho = 0,17$ .

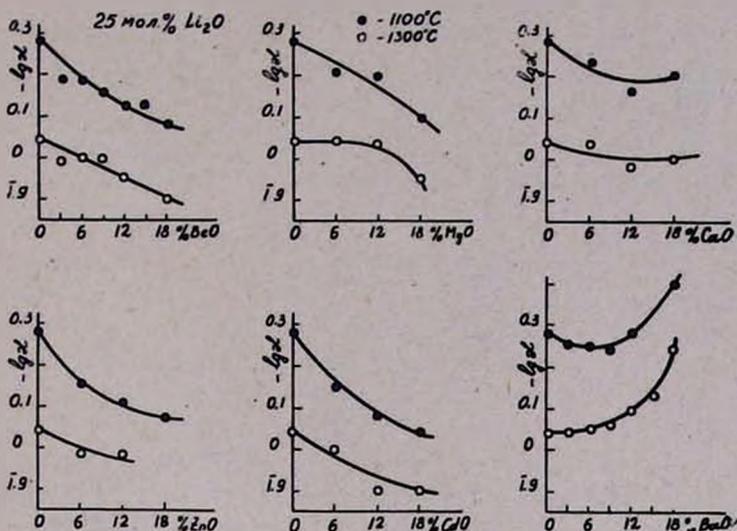


Рис. 3.

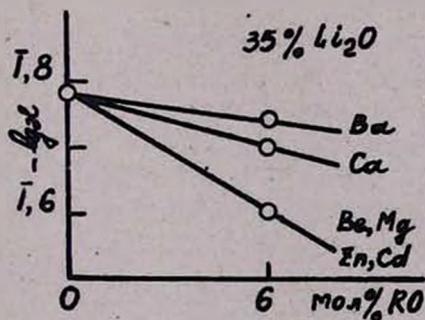
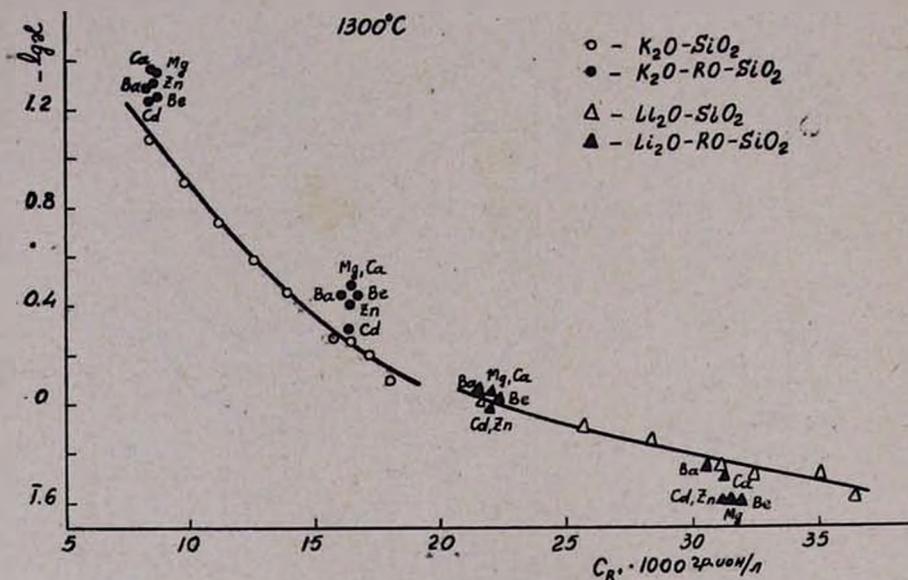


Рис. 4.

Для более строгой оценки влияния состава расплавленного стекла на электропроводность необходимо исходить из концентрации электропроводящего иона в единице объема [6]. На рисунке 5 показана изотерма ( $1300^\circ\text{C}$ )  $\lg \kappa$  в зависимости от концентрации щелочного иона (в  $\text{г-ион/см}^3$ ) для исследованных стекол  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  и для калиевых стекол  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  по нашим данным, взятым из работы [4].

Приведенные данные показывают, что если введение окислов двухвалентных металлов в калиевое стекло независимо от concentra-

дции щелочного иона приводит к повышению сопротивления расплава. то в литиевых стеклах влияние этих окислов несколько сложнее: при сравнительно низких концентрациях иона лития окислы двухвалентных металлов почти не влияют на электропроводность, в то время как при высоких концентрациях иона лития эти окислы приводят к повышению проводимости.



При интерпретации влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость щелочно-силикатных расплавов необходимо исходить из двух факторов: а) поляризации кислородных ионов катионами двухвалентных металлов и ее влияния на подвижность щелочных ионов (Евстропьев, Мазурин [7]), б) участия самих двухвалентных катионов в процессе проводимости. Первый фактор имеет преимущественное значение в твердом состоянии стекла. С переходом в расплавленное состояние растет роль второго фактора.

Поляризующее действие двухвалентного катиона на кислородный ион зависит от ионного радиуса катиона и от конфигурации электронной оболочки. Катионы с электронной оболочкой благородного газа значительно меньше поляризуют кислородный ион, чем катионы без такой оболочки; следовательно, оказывают более сильное тормозящее действие на движение щелочного иона, и, одновременно, ввиду более слабого взаимодействия с окружающими кислородными ионами, легче могут быть „вовлечены“ в процесс переноса электрического тока.

Одновременно происходит и обратное влияние: щелочные ионы также поляризуют кислородные ионы, что оказывает действие на движение двухвалентного иона. И так как ионные радиусы щелочных

ионов сильно отличаются друг от друга, то их действие на двухвалентные катионы будет различным в литий-, натрий- и калий-силикатных стеклах. Наименьшее участие в процессе проводимости следует ожидать в калий-силикатных расплавленных стеклах. В литий-силикатных, наоборот, сравнительно сильное взаимодействие между ионами лития и кислорода увеличивает подвижность двухвалентных катионов, обеспечивая тем самым более высокую долю участия их в процессе проводимости.

Такой вывод находит хорошее подтверждение в исследованиях чисел переноса в расплавах  $R'_2O-RO-4SiO_2$  (Малкин [8]), согласно которым числа переноса двухвалентных катионов  $\mu_{R^{++}}$  в литиевых расплавах наибольшие, в калиевых—наименьшие, а в натриевых занимают промежуточное положение

$$\mu_{R^{++}}^{\text{лит}} > \mu_{R^{++}}^{\text{натр}} > \mu_{R^{++}}^{\text{кал}}$$

В закономерностях влияния окислов двухвалентных металлов на электропроводность щелочно-силикатных расплавов большую роль играет, по-видимому, и концентрация самого щелочного иона. Как видно из рисунка 5, введение окислов двухвалентных металлов в щелочно-силикатные расплавы соответствует различным концентрациям щелочных ионов: при калий-силикатных расплавах концентрация иона калия меньше, чем при литий-силикатных. С увеличением же концентрации щелочного иона кремнекислородная квазирешетка подвергается большему раздроблению, увеличиваются ионогенные участки в ней, появляются отдельные кремнекислородные комплексные анионы, и структура расплава становится близкой к солеобразной. Это обстоятельство также должно привести к увеличению подвижности двухвалентных ионов.

Следует учесть, что обнаруженные закономерности справедливы, когда концентрация щелочного иона больше концентрации двухвалентного иона. В рассматриваемом нами случае при 25 мол. %  $Li_2O$  концентрация иона лития равна  $0,022 \text{ г-ион/см}^3$ , а при 35 мол. %  $Li_2O$   $0,031 \text{ г-ион/см}^3$ , в то время как 18 мол. % окислов двухвалентных металлов соответствует концентрации двухвалентного иона  $0,0075-0,0084 \text{ г-ион/см}^3$ . При равенстве концентраций щелочных ионов и ионов двухвалентных металлов или когда содержание двухвалентных металлов больше щелочных, закономерности влияния состава на электропроводность будут иными.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆՆԵՐԻ  
ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ե. Ա. ԵՐԶՆԿՅԱՆ ԵՎ Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո ս փ ո ս մ

Ուսումնասիրված է երկարժեք մետաղների օքսիդների ( $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{BaO}$ ) ազդեցությունը լիթիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա  $1000-1300^\circ$  ջերմաստիճանային ինտերվալում՝  $\text{Li}_2\text{O}$  և  $\text{RO}$  տարբեր քանակների դեպքում:

Ցույց է տրված, որ նշված օքսիդների ավելացումը լիթիում իոնի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում չի ազդում էլեկտրահաղորդականության վրա, բացի բարիումի օքսիդից, որի 12 մոլ. % -ից բարձր ավելացումը իջեցնում է լիթիում-սիլիկատային ապակու էլեկտրահաղորդականությունը: Լիթիում իոնի մեծ կոնցենտրացիայի դեպքում նշված օքսիդները բարձրացնում են էլեկտրահաղորդականությունը:

Հիմնային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա երկարժեք իոնների ազդեցությունը բացատրված է հիմնային իոնների շարժունակության վրա նրանց բևեռացման պրոբելակումով և երկարժեք իոնների էլեկտրահաղորդականության պրոցեսում ունեցած մասնակցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 358 (1967).
2. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 319 (1953).
3. Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Տառյան, Յ. Մ. Ասետյան, ՏՃ. «Электрические свойства и строение стекла», Материалы к IV Всесоюзному совещанию по стеклообразному состоянию, Изд. «Химия», Москва — Ленинград 1964, стр. 39; Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Տառյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 643 (1966). Կ. Ա. Կոստանյան, Յ. Մ. Ասետյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 330 (1966).
4. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, *ԴԱՆ ԱրմՍՍՐ*, 43, 5 (1966).
5. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 17, 613 (1964).
6. Բ. Լ. Мюллер, *ФТТ*, 2, 1339 (1960).
7. Օ. Վ. Мазурин, *Электрические свойства стекла*, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, вып. 62, Ленинград 1962.
8. В. И. Малкин, *Физическая химия расплавленных солей и шлаков*, Тр. Всесоюзного совещания, Металлургиздат, Москва, 1962, стр. 376.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИХЛОР-5-ФЕНИЛГЕКСЕНА-2  
 С АЛКИЛМАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  
 ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

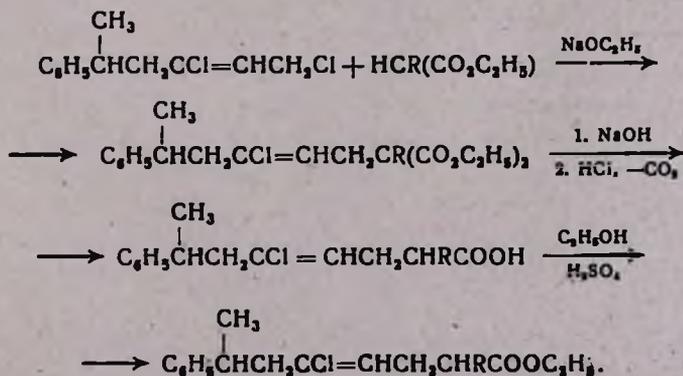
М. Г. ЗАЛИНЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Синтезированы алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусные кислоты. Этерификацией двузамещенных уксусных кислот получены соответствующие эфиры.

Ранее [1] сообщалось о получении  $\alpha$ -замещенных  $\delta$ -кето- $\gamma$ -лактонов окислением  $\gamma$ -хлоркротил замещенных уксусных кислот надкислотами.

С целью получения новых  $\alpha$ -замещенных  $\delta$ -кето- $\gamma$ -лактонов синтезирован ряд алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусных кислот. Синтез осуществлен взаимодействием 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2 с алкилмалоновыми эфирами. Исходный 1,3-дихлор-5-фенилгексен-2 получен конденсацией  $\alpha$ -хлорэтилбензола с хлоропреном [2], а  $\alpha$ -хлорэтилбензол—гидрохлорированием стирола и видоизмененной методикой хлорирования этилбензола [3] в кварцевом реакторе, пропусканьем хлора при освещении 250 *вт* лампой.

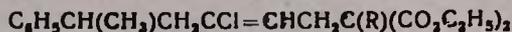
Двузамещенные эфиры малоновых кислот подвергнуты омылению водной щелочью, после чего декарбоксилированием в вакууме водоструйного насоса (остаточное давление 30—40 *мм* рт. ст.) получены соответствующие алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусные кислоты. Этерификацией двузамещенных уксусных кислот синтезированы их этиловые эфиры с выходами 85—96% теории:



## Экспериментальная часть

*Диэтиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)малоновых кислот.* К алкоголяту натрия, приготовленному из 300 мл сухого спирта и 13,8 г (0,6 г-атома) натрия, прибавляют 0,6 моля алкил-малонового эфира. Нагревают 1—1,5 часа, охлаждают и прибавляют 0,63 моля 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (15—18 часов). После отгонки спирта осадок растворяют в минимальном количестве воды, маслянистый слой отделяют от водного, водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и высушивают над хлористым кальцием. После отгонки эфира этиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)малоновых кислот перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице 1.

Таблица 1



| R                                  | Выход, % | Т. кип., °С/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Молекулярная формула                              | Cl, %      |           |
|------------------------------------|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|---|------------|-----------|
|                                    |          |                |                              |                              | найдено         | вычислено |   | найдено    | вычислено |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 64,7     | 164—172/1      | 1,4995                       | 1,0807                       | 103,46          | 103,28    | C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Cl | 9,68       | 9,32      |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | 60,8     | 180—192/2      | 1,4990                       | 1,0659                       | 108,66          | 107,90    | C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> Cl | 9,10       | 8,99      |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 49,6     | 194—202/3      | 1,5035                       | 1,0765                       | 108,41          | 107,90    | C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> Cl | 9,27       | 8,99      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 59,2     | 198—210/3      | 1,4980                       | 1,0665                       | 113,00          | 112,52    | C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> Cl | 8,94       | 8,69      |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 56,7     | 186—197/2      | 1,5000                       | 1,0612                       | 113,21          | 112,52    | C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> Cl | 8,9<br>8,7 | 8,69      |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | 80,5     | 204—210/2      | 1,4930                       | 1,0461                       | 117,36          | 117,14    | C <sub>24</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> Cl | 8,64       | 8,40      |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 73,9     | 194—203/2      | 1,4950                       | 1,0463                       | 117,75          | 117,14    | C <sub>24</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> Cl | 8,56       | 8,40      |

*Алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусные кислоты.* К теплоту 50%-ному раствору 0,6 моля едкого натра прибавляют 0,2 моля диэтилового эфира алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)малоновой кислоты, при перемешивании нагревают на водяной бане. Через несколько минут реакционная смесь затвердевает. Продолжают нагревание еще 4 часа, затем образовавшуюся соль растворяют в воде, экстрагируют эфиром и подкисляют водный слой соляной кислотой до кислой реакции. Выделившееся густое маслообразное вещество экстрагируют эфиром, высушивают безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя вещество декарбоксилируют под уменьшенным давлением до прекращения выделения углекислого газа и остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа двузамещенных уксусных кислот приведены в таблице 2.

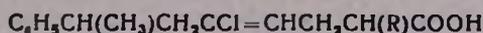


Таблица 2

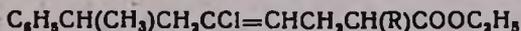
| R                                  | Выход, % | Т. кип., °С/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Молекулярная формула                              | Cl, %   |           |
|------------------------------------|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|---|---------|-----------|
|                                    |          |                |                              |                              | найдено         | вычислено |   | найдено | вычислено |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 85       | 160—170/0,5    | 1,5200                       | 1,0868                       | 78,45           | 77,93     | C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> Cl | 13,00   | 12,65     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | 91,8     | 195—196/3      | 1,5112                       | 1,0627                       | 83,04           | 83,04     | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> Cl | 11,95   | 12,05     |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 83,3     | 190—198/3      | 1,5145                       | 1,07035                      | 82,90           | 83,04     | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> Cl | 12,60   | 12,05     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 92,3     | 195—202/2,5    | 1,5130                       | 1,0574                       | 87,68           | 87,66     | C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> Cl | 11,60   | 11,5      |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 70,8     | 195—200/2      | 1,5120                       | 1,0533                       | 87,88           | 87,66     | C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> Cl | 11,65   | 11,5      |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | 89,1     | 202—205/2      | 1,5100                       | 1,0432                       | 92,45           | 92,27     | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> Cl | 11,15   | 11,00     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 93,1     | 198—205/2      | 1,5110                       | 1,0435                       | 92,58           | 92,27     | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> Cl | 10,98   | 11,00     |

Этиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусных кислот. Смесь 0,29 моля алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусной кислоты, 70 мл сухого этилового спирта и 3,3 мл концентрированной серной кислоты кипятят на водяной бане 6—10 часов, после чего отгоняют избыточный спирт, а остаток выливают в пятикратный объем ледяной воды. Органический слой отделяют, а водный—экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои нейтрализуют 10%-ным раствором соды до щелочной реакции, промывают водой, сушат над безводным хлористым кальцием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Этиловые эфиры алкил-(3-хлор-5-фенилгексен-2-ил)уксусных кислот—жидкости слабо желтого цвета.

Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3



| R                                  | Выход, % | Т. кип., °С/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Молекулярная формула                              | Cl, %   |           |
|------------------------------------|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|---|---------|-----------|
|                                    |          |                |                              |                              | найдено         | вычислено |   | найдено | вычислено |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 93,05    | 158—163/2      | 1,5030                       | 1,0383                       | 87,82           | 87,77     | C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> Cl | 11,72   | 11,5      |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | 87,1     | 158—161/1,5    | 1,5013                       | 1,0269                       | 92,56           | 92,39     | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> Cl | 11,30   | 11,00     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 90,36    | 163—165/2      | 1,4980                       | 1,0133                       | 97,33           | 97,01     | C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> Cl | 10,68   | 10,54     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 96,2     | 158—161/2      | 1,4975                       | 1,0133                       | 97,24           | 97,01     | C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> Cl | 10,76   | 10,54     |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | 85,02    | 170—173/1,5    | 1,4965                       | 1,0050                       | 101,96          | 101,63    | C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> Cl | 10,91   | 10,12     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 86,39    | 164—165/1,5    | 1,4960                       | 1,0045                       | 101,92          | 101,63    | C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> Cl | 10,01   | 10,12     |

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-5-ՖԵՆԻԼՀԵՔՍԵՆ-2-Ի ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԱԼԿԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԵՅՈՒԹԵՐԻ  
ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Դ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Յ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

1- 3-Դիքլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի և ալկիլմալոնաթթուների էսթերների փոխազդեցությունից սինթեզված են ալկիլ-(3-քլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի) մալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ, որոնք հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման ենթարկելով փոխարկվել են ալկիլ-(3-քլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի) քացախաթթուների: Վերջիններից սինթեզվել են համապատասխան էթիլէսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ, 53, 15 (1956), 60, 9 (1957).
2. С. А. Вартанян, Ф. В. Дангян, К. Л. Сарксян, Дипломная работа, Ереван, ЕГУ (1966).
3. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, Москва, 1959, стр. 187.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

А. А. АРОЯН и А. С. АЗАРЯН

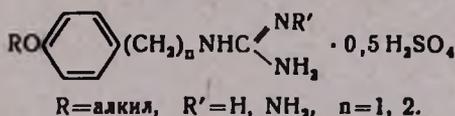
С целью испытания гипотензивных свойств синтезирован ряд 1-(4-алкоксибензил)-1-этилгуанидинов (III) и гуанидинопропил-N-(4-алкоксибензил)-N-этиламинов (IV).

За последние годы синтезированы различные производные гуанидина, обладающие значительной симпатолитической активностью [1, 2].

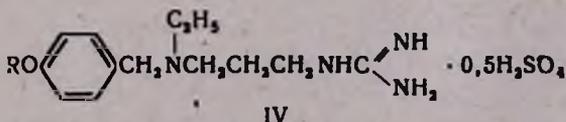
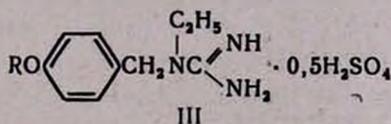
В их числе особое место занимают гуанетидин (исмелин, октадин—1-(N-азациклооктил-этил-2-гуанидин-сульфат), и бетанидин (эсботал—N-бензил-N',N'-диметилгуанидин).

Первый из них вызывает постепенно развивающееся, но стойкое снижение артериального давления и с успехом применяется при различных формах гипертонической болезни, в том числе и при злокачественной гипертонии [3]; второй отличается быстро наступающим гипотензивным действием [4].

С целью получения соединений с аналогичными биологическими свойствами ранее нами были синтезированы различные производные гуанидина и аминогуанидина, содержащие 4-алкоксибензильные и 4-алкоксифенетильные радикалы [5]:



В настоящей работе описывается синтез некоторых других производных гуанидина с общими формулами III, IV:

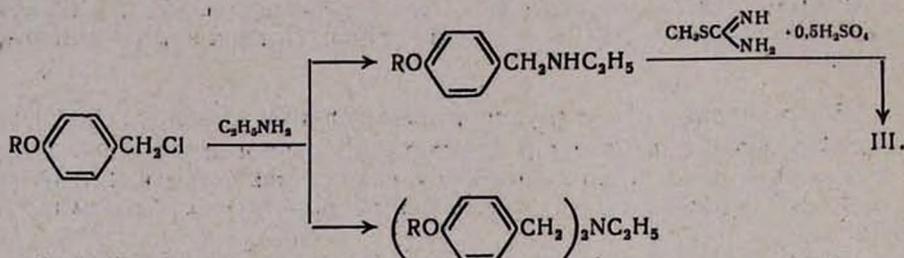


R=CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

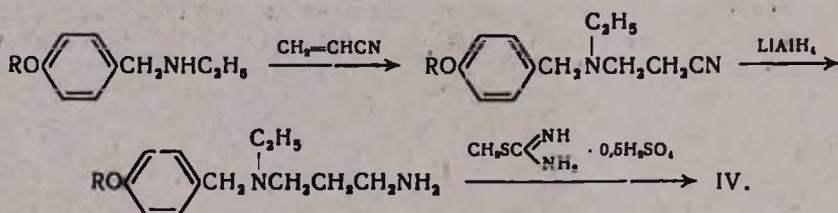
Необходимые для синтеза 1-(4-алкоксибензил)-1-этилгуанидинов III 4-алкоксибензилэтиламины получены взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов с этиламинол. При этом получается также значительное количество *бис*-(4-алкоксибензил)этиламинов. Важное значение для уменьшения выхода последнего имеют количество применяемого этиламина, продолжительность и температура реакции. Повышение

температуры и увеличение продолжительности взаимодействия способствуют образованию третичного амина. Однако даже при применении трехкратного излишка этиламина выход основного продукта не превышает 45—55%.

4-Алкоксибензилэтиламин представляют собой светложелтые, хорошо растворимые в органических растворителях жидкости. На воздухе они быстро карбонизируются. Хлоргидраты, получаемые действием эфирного раствора хлористого водорода, хорошо растворяются в воде и не гигроскопичны. Нагреванием этих аминов с сульфатом S-метилизотиомочевины в 50%-ном этаноле получают III:



Синтез гуанидинопропил-N-(4-алкоксибензил)-N-этиламина IV проведен согласно следующей схеме:



Цианэтирование 4-алкоксибензилэтиламина с 70—80%-ными выходами гладко протекает действием акрилонитрила в среде бензола. Восстановление полученных пропионитрилов проведено алюмогидридом лития в среде абсолютного эфира. Оптимальные выходы аминов получаются при использовании двухкратного избытка алюмогидрида.

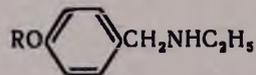
Синтезированные пропионитрилы и замещенные пропилендиамины светложелтые, хорошо растворимые в органических растворителях жидкости. Хлоргидраты этих соединений представляют собой белые кристаллические вещества, многие из которых гигроскопичны.

Сульфаты гуанидинопропил-N-(4-алкоксибензил)-N-этиламина синтезированы действием на N-(4-алкоксибензил)-N-этил-пропилендиамины сульфатом S-метилизотиомочевины.

#### Экспериментальная часть

**4-Алкоксибензилэтиламин.** К раствору 0,6 моля этиламина в 200 мл абсолютного бензола при охлаждении водой приливают 0,2 мо-

Таблица 1



| R   | Молекулярная формула               | Выход, % | Т. кип. в °С/мм | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |           |         |           |         |           | Т. пл. хлор-гидратов, °С |
|---|------------------------------------|----------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|--------------------------|
|   |                                    |          |                 |                              |                              | найдено         | вычислено | С              |           | Н       |           | N       |           |                          |
|   |                                    |          |                 |                              |                              |                 |           | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |                          |
| CH <sub>3</sub>                             | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO | 53,0     | 108—110/2       | 1,0011                       | 1,5210                       | 50,25           | 50,02     | 72,42          | 72,68     | 9,20    | 9,15      | 8,81    | 8,47      | 163—165                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO | 46,6     | 115—118/3       | 0,9726                       | 1,5161                       | 55,51           | 54,64     | 73,44          | 73,73     | 9,81    | 9,56      | 8,01    | 7,79      | 165—167                  |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO | 47,2     | 132—135/5       | 0,9645                       | 1,5113                       | 60,06           | 59,26     | 74,25          | 74,56     | 9,68    | 9,90      | 7,13    | 7,24      | 180—181                  |
| <i>цисо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO | 45,4     | 118—121/2       | 0,9620                       | 1,5052                       | 59,59           | 59,26     | 74,38          | 74,56     | 9,91    | 9,90      | 7,30    | 7,24      | 183—185                  |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>               | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO | 52,7     | 119—121/1       | 0,9626                       | 1,5073                       | 64,12           | 63,88     | 75,01          | 75,31     | 10,38   | 10,20     | 7,08    | 6,75      | 185—186                  |
| <i>цисо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO | 53,2     | 123—125/2       | 0,9582                       | 1,5038                       | 64,04           | 63,88     | 75,13          | 75,31     | 10,45   | 10,20     | 6,80    | 6,75      | 152—153                  |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>              | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO | 44,1     | 143—145/5       | 0,9426                       | 1,5029                       | 69,04           | 68,50     | 76,00          | 75,92     | 10,59   | 10,47     | 6,45    | 6,37      | 187—188                  |
| <i>цисо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO | 43,7     | 123—124/1       | 0,9469                       | 1,5030                       | 70,23           | 68,49     | 76,17          | 75,92     | 10,61   | 10,47     | 6,58    | 6,37      | 181—183                  |

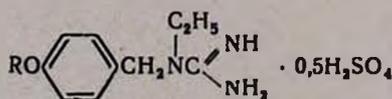
ля 4-алкоксибензилхлорида [6], растворенного в 100 мл абсолютного бензола. Содержимое колбы оставляют при комнатной температуре в течение 3—4 дней. Затем в вакууме водоструйного насоса отгоняют 3/4 части бензола, приливают 10%-ную соляную кислоту до сильнокислой реакции и отделяют бензольный слой. К водному слою при охлаждении водой приливают 20%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием, и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Сначала перегоняются 4-алкоксибензилэтиламинны (формулы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 1), затем, после небольшой промежуточной фракции перегоняются бис-(4-алкоксибензил) этиламинны. Из них идентифицированы:

*бис-(4-Метоксибензил)этиламин*, т. кип. 195—197°/2 мм, выход 19,2%,  $d_4^{20}$  1,0624,  $n_D^{20}$  1,5606.  $M_{RD}$  найдено 86,63, вычислено 85,35. Найдено %: С 75,42, Н 8,01, N 5,12.  $C_{18}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 75,73, Н 8,12, N 4,90.

*бис-(4-Этоксibenзил)этиламин*, т. кип. 198—200°/2 мм, выход 20,4%,  $d_4^{20}$  1,0323,  $n_D^{20}$  1,5476.  $M_{RD}$  найдено 96,08, вычислено 94,58. Найдено %: С 76,35, Н 9,00, N 4,26.  $C_{20}H_{28}NO_2$ . Вычислено %: С 76,64, Н 8,68, N 4,47.

*1-(4-Алкоксибензил)-1-этилгуанидинсульфаты*. Смесь 0,01 моля 4-алкоксибензилэтиламина, 0,01 моля сульфата S-метилизотиомочевинны и 25 мл 50%-ного этанола нагревают на водяной бане в течение 8 часов. Затем отгоняют спирт, и остаток 3—4 раза промывают абсолютным эфиром. Полученные кристаллы отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе (табл. 2).

Таблица 2

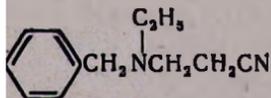


| R   | Молекулярная формула   | Выход, % | Т. пл., °С | Анализ, % |            |          |            |
|---|--|----------|------------|-----------|------------|----------|------------|
|   |  |          |            | N         |            | S        |            |
|   |  |          |            | найде-но  | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |
| CH <sub>3</sub>                           | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 81,2     | 95—97      | 16,11     | 16,39      | 6,31     | 6,24       |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 60,1     | 122—124    | 15,26     | 15,54      | 5,75     | 5,89       |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 68,0     | 82—83      | 14,48     | 14,78      | 5,80     | 5,63       |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 79,3     | 97—98      | 14,94     | 14,78      | 5,95     | 5,63       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 69,0     | 84—85      | 14,22     | 14,08      | 5,00     | 5,35       |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 83,9     | 82—83      | 14,34     | 14,08      | 5,10     | 5,36       |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>            | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O·0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 78,5     | 81—83      | 13,39     | 13,45      | 5,45     | 5,12       |

*β-(4-Алкоксибензил)этиламинопропионитрилы*. Смесь 0,1 моля 4-алкоксибензилэтиламина, 0,15 моля свежеперегнанного акрилонит-

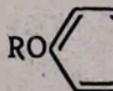
| R  | Молекулярная формула                             | Выход, % | Т. кип., °C/мм | $d_4^{20}$ |
|--|--|----------|----------------|------------|
| CH <sub>3</sub>                            | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O | 80,0     | 165—167/3      | 1,0320     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O | 79,7     | 192—195/5      | 1,0119     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>              | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O | 80,0     | 198—200/5      | 0,9996     |
| <i>и</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O | 78,1     | 145—147/1      | 0,9987     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>              | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O | 90,9     | 158—160/2      | 0,9944     |
| <i>и</i> зо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O | 78,5     | 176—180/2      | 0,9841     |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>             | C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O | 83,9     | 178—180/2      | 0,9791     |
| <i>и</i> зо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O | 73,7     | 175—178/2      | 0,9493     |

Таблица 3



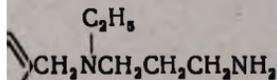
| n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |           |         |           |         |           | Т. пл. хлор-гидратов, °С |
|------------------------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|--------------------------|
|                              | найдено         | вычислено | С              |           | Н       |           | N       |           |                          |
|                              |                 |           | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |                          |
| 1,5221                       | 64,52           | 63,96     | 71,60          | 71,52     | 8,65    | 8,31      | 12,93   | 12,83     | —                        |
| 1,5145                       | 69,18           | 68,58     | 72,00          | 72,38     | 8,70    | 8,67      | 12,32   | 12,05     | —                        |
| 1,5131                       | 74,02           | 73,20     | 73,03          | 73,14     | 9,21    | 9,00      | 11,05   | 11,37     | 120—121                  |
| 1,5108                       | 73,87           | 73,20     | 73,50          | 73,14     | 9,38    | 9,00      | 11,12   | 11,37     | 129—131                  |
| 1,5082                       | 78,80           | 77,82     | 73,64          | 73,80     | 9,10    | 9,31      | 11,10   | 10,76     | 115—116                  |
| 1,5076                       | 78,92           | 77,82     | 73,86          | 73,80     | 9,37    | 9,31      | 10,51   | 10,76     | —                        |
| 1,5072                       | 83,29           | 82,44     | 74,11          | 74,40     | 9,37    | 9,55      | 10,45   | 10,21     | 108—110                  |
| 1,5028                       | 85,06           | 82,44     | 74,45          | 74,40     | 10,00   | 9,55      | 10,31   | 10,21     | —                        |

Примесные гидриды



| R   | Молекулярная формула                             | Выход, % | Т. кип., °С/мм | $d_4^{20}$ |
|---|--|----------|----------------|------------|
| CH <sub>3</sub>                           | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O | 51,2     | 135—137/1      | 0,9943     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O | 50,0     | 165—167/4      | 0,9808     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O | 60,5     | 172—174/4      | 0,9702     |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O | 51,3     | 166—169/2      | 0,9657     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O | 52,9     | 175—178/2      | 0,9674     |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O | 67,1     | 165—167/1      | 0,9686     |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>            | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O | 57,2     | 175—178/1      | 0,9513     |

Таблица 4



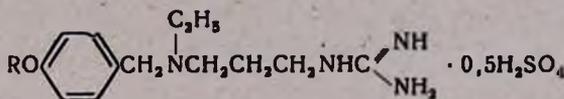
| №<br>D | MR <sub>D</sub> |                | А н а л и з, % |                     |              |                     |              |                     |
|--------|-----------------|----------------|----------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
|        | найде-<br>но    | вычис-<br>лено | С              |                     | Н            |                     | N            |                     |
|        |                 |                | найде-<br>но   | вычи-<br>с-<br>лено | найде-<br>но | вычи-<br>с-<br>лено | найде-<br>но | вычи-<br>с-<br>лено |
| 1,5239 | 68,51           | 67,64          | 70,51          | 70,23               | 10,12        | 9,97                | 12,38        | 12,60               |
| 1,5179 | 72,57           | 72,26          | 71,59          | 71,14               | 9,89         | 10,23               | 11,46        | 11,85               |
| 1,5138 | 77,67           | 76,87          | 72,30          | 71,95               | 10,25        | 10,46               | 11,04        | 11,18               |
| 1,5108 | 77,65           | 76,87          | 71,62          | 71,95               | 10,92        | 10,46               | 11,52        | 10,18               |
| 1,5108 | 81,75           | 81,49          | 72,12          | 72,68               | 11,05        | 10,67               | 10,12        | 10,63               |
| 1,5096 | 81,75           | 81,49          | 72,51          | 72,68               | 10,36        | 10,67               | 10,49        | 10,63               |
| 1,5068 | 86,69           | 86,11          | 73,04          | 73,33               | 10,49        | 10,71               | 10,31        | 10,06               |
| 1,5091 | 86,90           | 86,11          | 73,00          | 73,33               | 10,50        | 10,71               | 10,25        | 10,06               |

рила и 30 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Затем отгоняют избыток акрилонитрила и бензол. Остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

*N*-(4-Алкоксибензил)-*N*-этилпропилендиамин. К раствору 0,2 моля алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира при перемешивании по каплям приливают 0,1 моля β-(4-алкоксибензил)этиламинопропионитрила в 50 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем при охлаждении колбы водой прибавляют 30 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, эфирные фильтраты высушивают над безводным сернокислым натрием. Удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

*Сульфаты гуанидинопропил-N*-(4-алкоксибензил)-*N*-этиламина. Смесь 0,01 моля *N*-(4-алкоксибензил)-*N*-этилпропилендиамина, 0,01 моля сульфата *S*-метилизотиомочевины и 25 мл 50%-ного этанола нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Затем отгоняют спирт, остаток тщательно промывают эфиром, полученные кристаллы отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе (табл. 5).

Таблица 5



| R  | Молекулярная формула   | Выход, % | Т. пл., °C | Анализ, % |           |         |           |
|--|--|----------|------------|-----------|-----------|---------|-----------|
|  |  |          |            | S         |           | N       |           |
|  |  |          |            | найдено   | вычислено | найдено | вычислено |
| CH <sub>3</sub>                            | C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 86,0     | 93—95      | 17,83     | 17,88     | 5,01    | 5,10      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 87,7     | 95—96      | 16,84     | 17,11     | 5,01    | 4,88      |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>              | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 86,1     | 80—81      | 16,58     | 16,41     | 4,96    | 4,69      |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 84,2     | 111—113    | 16,76     | 16,41     | 4,34    | 4,69      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>              | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 62,0     | 98—100     | 16,18     | 15,76     | 4,87    | 4,50      |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 78,7     | 71—73      | 16,11     | 15,76     | 4,14    | 4,50      |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>             | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O · 0,6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 70,6     | 96—98      | 15,40     | 15,17     | 4,30    | 4,33      |
| <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O · 0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 75,2     | 93—94      | 14,70     | 15,17     | 4,21    | 4,33      |

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1967

ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ ԵՎ Հ. Ս. ԱՉԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հիպոթենզիվ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք 1-(4-ալկոքսիբենզիլ)-1-էթիլգուանիդիններ (III) և գուանիդինա-

պրոպիլ-N-(4-ալկօքսիբենզիլ)-N-էթիլամիններ (IV): էթիլամինի և 4-ալկօքսիբենզիլթրիդեների փոխազդամար ստացված են 4-ալկօքսիբենզիլէթիլամիններ: Վերջիններս ցիանէթիլված են ալրիլանիտրիլի միջոցով և լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնված մինչև համապատասխան N-(4-ալկօքսիբենզիլ)-N-էթիլպրոպիլենդիամիններ:

III և IV միացութունները սինթեզված են 4-ալկօքսիբենզիլէթիլամինները և N-(4-ալկօքսիբենզիլ)-N-էթիլպրոպիլենդիամինները S-մէթիլիզոթիոմիզանյութի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Авакян, Изв. АН АрмССР, биол. науки, 16, 11 (1963).
2. С. С. Либерман, Л. Н. Яхонтов, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 10, № 6, 616 (1965).
3. R. A. Maxwell, R. P. Mull, A. F. Plummer, *Experientia*, 15, 267 (1959); R. A. Maxwell, S. D. Ross, A. F. Plummer, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 123, 128 (1958).
4. A. L. Bouga, W. G. Duncombe, A. Mc Coubxy, *Brit. F. Pharmacol.*, 17, 92 (1961).
5. А. А. Ароян, С. П. Кочарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 543 (1954); А. А. Ароян, А. Е. Есаян, *Арм. хим. ж.*, 21, 407 (1968).
6. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 36, 21 (1952); А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 275 (1960).

ОБ АКТИВНОСТИ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ  
 1-МЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

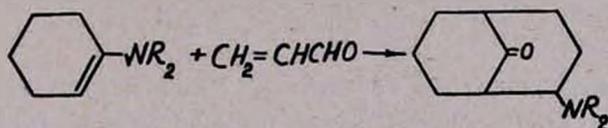
III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АКРОЛЕИНА К ЭНАМИНАМ  
 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВОГО РЯДА

С. Г. АГБАЛЯН и Л. А. НЕРСЕСЯН

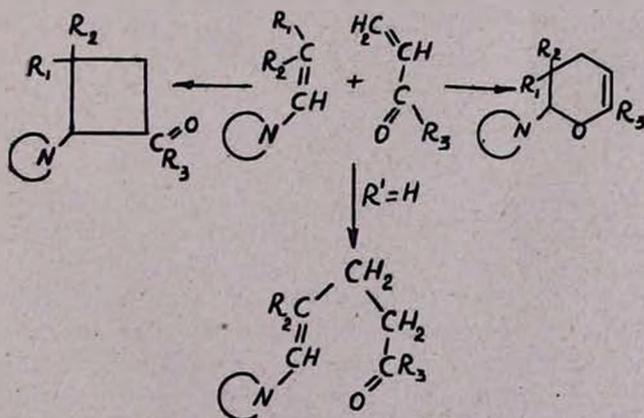
Показано, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин и некоторые его производные в таутомерной енаминовой форме присоединяют акролеин по  $\beta$ -углероду.

Ранее нами были изучены реакции алкилирования енаминов 3,4-дигидроизохинолинового ряда различными электрофильными олефинами (акрилонитрилом, эфирами акриловой и метакриловой кислот, метилвинилкетонем, винилацетатом) [1]. Было показано, что эти енамины алкилируются по  $\beta$ -углероду. Продолжением этих работ является изучение реакции тех же енаминов с акролеином.

Шторк и Лендесман нашли, что циклические енамины с акролеином образуют, в результате ряда сложных превращений, начинающихся присоединением акролеина по  $\beta$ -углероду енамина, бициклические  $\beta$ -аминокетоны [2]:



Для енаминов полученных из альдегидов, возможно представить реакции трех типов:



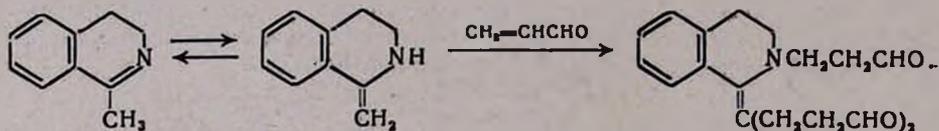
Однако, согласно наблюдениям Опитца и Хольтмана, продукты реакции Михася не образуются. Доминирующей реакцией является присоединение по Дильсу—Альдеру [3].

Строение изучаемых нами изохинолиновых енаминов, содержащих азот в гетероциклическом кольце и экзотетиленовую связь, не давало основания предполагать образования продуктов циклического характера. Наиболее вероятным течением реакции представлялось присоединение акролеина по  $\beta$ -углероду енамина.

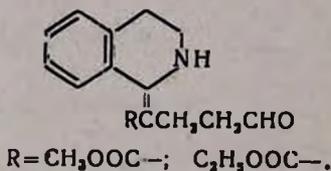
Реакция проводилась смешением 3,4-дигидроизохинолинов с трехкратным избытком свежеперегнанного акролеина, стабилизированного гидрохиноном, при охлаждении холодной водой.

Из 1-метил-3,4-дигидроизохинолина образовалась хрупкая стекловидная масса, растворяющаяся в соляной кислоте. При нейтрализации солянокислых растворов едким натром образовался осадок, который после высушивания на воздухе превратился в аморфный порошок, образующий хлоргидрат и пикрат. В ИК спектре найдены частоты, характеризующие карбонильную группу. Наличие карбонильной группы подтверждается образованием кристаллического производного с димедоном, а также гидразона. Элементарный состав основания, пикрата, хлоргидрата, а также хлоргидрата гидразона соответствуют продукту присоединения трех молекул акролеина к 1-метил-3,4-дигидроизохинолину.

Уксуснокислый раствор триальдегида обесцвечивает бромную воду; следовательно, можно предполагать енаминную форму:



При рассмотрении ИК спектров продуктов взаимодействия замещенных в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолинов с акролеином обнаружены частоты, характеризующие функциональные группы исходных 3,4-дигидроизохинолинов, а также альдегидную группу. Согласно данным элементарного анализа, к эфирам 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты присоединяется одна молекула акролеина. Конечные продукты обесцвечивают бромную воду:



В литературе не имеется никаких сведений относительно реакционной способности активной метильной группы по отношению к акролеину. Следовательно, описанная нами реакция, по всей вероятности, осуществляется благодаря возможности таутомеризации монозамещенных в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолинов в енаминную форму.

## Экспериментальная часть

*Взаимодействие 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с акролеином.* К 7,25 г (0,05 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина [4] при охлаждении ледяной водой и перемешивании прикапали 9,24 г (0,165 моля) акролеина. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 3 часа. Образовалась хрупкая прозрачная стекловидная масса золотистого цвета. Ее растворили в 5%-ной соляной кислоте при слабом нагревании, затем отфильтровали. Фильтрат нейтрализовали 5%-ным раствором едкого натра. Осели кремовые хлопья, которые после высушивания плавятся при 130—135°. Выход триальдегида 12,6 г (81,6%). Найдено %: С 72,69, Н 7,21, N 4,60.  $C_{15}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: С 72,83, Н 7,34, N 4,47;  $\nu_{C=O}$  1710—1715  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CH}$  (альд.) 2710—2720  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-C}$  1645  $cm^{-1}$ .

*Пикрат*—желтые кристаллы с т. пл. 154—156°. Найдено %: N 10,20.  $C_{23}H_{28}N_4O_{10}$ . Вычислено %: N 10,33.

*Хлоргидрат*—белый аморфный порошок с т. пл. 150—160°. Найдено %: Cl 10,14.  $C_{19}H_{24}NO_3Cl$ . Вычислено %: Cl 10,15.

*Хлоргидрат гидразона.* Кипятили 6 часов триальдегид, растворенный в спирте, с трехкратным избытком гидразина. С образовавшегося тяжелого масла слили жидкость, и остаток растерли несколько раз со спиртом для удаления следов гидразина. Масло растворили в теплом спирте и перевели в хлоргидрат спиртовым раствором хлористого водорода. Хлоргидрат—бурые кристаллы, не растворяющиеся даже в горячем спирте, плавится при 130—132° (со вспениванием). Найдено %: Cl 29,67, N 19,27.  $C_{19}H_{33}N_7Cl_4$ . Вычислено %: Cl 28,34, N 19,56.

*$\gamma$ -Карбметокси- $\gamma$ -(3,4-дигидроизохинолил-1)масляный альдегид.* Из 1,015 г (0,005 моля) метилового эфира 3,4-дигидроизохинолил-1-уксусной кислоты [5] и 1,12 г (0,02 моля) акролеина получили по методике, описанной в первом опыте, 1,23 г (90,4%) белого порошка, с т. пл. 104—107°. Найдено %: С 69,61, Н 6,80, N 5,39.  $C_{15}H_{17}NO_3$ . Вычислено %: С 69,50, Н 6,57, N 5,40.  $\nu_{NH}$  3225  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  1715—1735  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  1680  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CH}$  2720  $cm^{-1}$ .

*Хлоргидрат*—белые кристаллы с т. пл. 126—127°. Найдено %: Cl 12,12.  $C_{15}H_{18}NO_3Cl$ . Вычислено %: Cl 12,00.

*Пикрат*—тяжелое масло.

*$\gamma$ -Карбэтокси- $\gamma$ -(3,4-дигидроизохинолил-1)масляный альдегид.* Из 2,17 г (0,01 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолил-1-уксусной кислоты [5] и 1,12 г (0,02 моля) акролеина по вышеописанной методике получили 2,63 г (95,9%) белых кристаллов, легко растворимых в спирте, с т. пл. 117—118°. Найдено %: С 69,90, Н 7,19, N 4,71.  $C_{16}H_{19}NO_3$ . Вычислено %: С 70,33, Н 7,01, N 5,12.  $\nu_{NH}$  3325  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  1715—1725  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  1680  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CH}$  2710—2720  $cm^{-1}$ . Пикрат и хлоргидрат маслообразны.

1-Մեթիլ-3,4-Դիշիդրոնիզոնոնի Մեթիլացին ԽՄԲԻ  
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

III. ԱԿՐՈՒԹԻՆԻ ՄԻԱՅՈՒՄ 3,4-ԴԻՇԻԴՐՈՆԻԶՈՆՈՒՆՈՒՆՈՒՆԻ ՄԵԹԻԼԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻՆ.

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ ԵՎ Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ

Ա մ փ ո ի ու մ

Գրականության մեջ շկա որևէ տեղեկություն ակրոլեինի նկատմամբ ազոտ պարունակող հետերոցիկլիկ միացություններում մեթիլային խմբի ակտիվության մասին: Մյուս կողմից հայտնի է, որ ենամինները ունակցիայի մեջ են մտնում ակրոլեինի հետ, առաջացնելով տարբեր տիպի միացություններ՝ կախված ենամինի բնույթից:

Ցույց է տրված, որ ակրոլեինը միանում է 1-մեթիլ-3,4-դիհիդրոնիզոնոնի լինի և նրա ածանցյալների  $\beta$ -ածխածնին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 204 (1965); С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
2. Y. Stork, H. K. Landesman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5129 (1956).
3. Y. Opitz, H. Holtmann, Lieb. Ann., 684, 79 (1965).
4. M. Lora—Tamayo, R. Madronero, Y. Y. Munoz, Ber., 93, 289 (1960).
5. С. Г. Агбалян, А. О. Ншанян Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 77 (1963).

УДК 547.582.4+547.587.12

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ n-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

XXV. НЕКОТОРЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫЕ АМИДЫ  
3,4-ДИАЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ АМИНЫ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН, Л. З. КАЗАРЯН, Р. А. АЛЕКСАНЯН  
С. С. ВАСИЛЬЯН

С целью исследования фармакологических свойств получены гетероциклически замещенные амиды 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот и путем восстановления их алюмогидридом лития соответствующие амины.

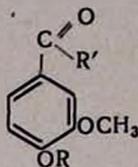
В продолжение исследований в области синтеза производных 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот [1] и с целью изучения фармакологических свойств взаимодействием хлорангидридов этих кислот с пирролидином, морфолином и N-формилпиперазином, получены соответствующие амиды (табл. 1). Восстановлением последних алюмогидридом лития получены пирролидино-, морфолино- и N-метилпиперазино-замещенные амины и их растворимые в воде соли (табл. 2).

### Экспериментальная часть

*Пирролидил-, морфолинил- и N-формилпиперазил-амиды 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот.* К раствору 0,1 моля хлорангидрида 3-метокси-4-алкоксибензойной кислоты в 50 мл абсолютного бензола приливают 0,15 моля соответствующего амина в 50 мл того же растворителя. Смесь нагревают в запаянной трубке в водяной бане в течение 10—12 часов, обрабатывают насыщенным раствором поташа до щелочной реакции. Отделив бензольный слой, водный экстрагируют бензолом и бензольные растворы высушивают над прокаленным сульфатом натрия. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

*3-Метокси-4-алкоксибензилпирролидины, -морфолины и -N-метилпиперазины.* К раствору 0,2 моля алюмогидрида лития в 300 мл абсолютного эфира при перемешивании приливают эфирный раствор соответствующего амида. По окончании нагревают на водяной бане 4—5 часов и на следующий день при охлаждении ледяной водой разливают 25—30 мл воды. Отсасывают осадок на фильтре, промывают абсолютным эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 1



| R                                 | R'                                  | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула  | Анализ, % |         |           |         |           |         |
|-----------------------------------|-------------------------------------|----------|------------|---|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
|                                   |                                     |          |            |   | С         |         | Н         |         | N         |         |
|                                   |                                     |          |            |   | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |
| CH <sub>3</sub>                   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N     | 92,3     | 87—88      | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>               | 66,36     | 66,01   | 7,28      | 7,11    | 5,99      | 5,63    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | .                                   | 87,5     | 96—97      | C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>               | 67,80     | 67,98   | 7,68      | 7,34    | 5,61      | 5,96    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | .                                   | 85,2     | 114—115    | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>               | 68,41     | 68,13   | 8,03      | 7,97    | 5,31      | 5,01    |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | .                                   | 81,0     | *          | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>               | 68,41     | 68,69   | 8,03      | 7,82    | 5,31      | 4,96    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | .                                   | 89,7     | 121—123    | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>               | 69,28     | 69,64   | 8,35      | 8,73    | 5,05      | 4,72    |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | .                                   | 80,2     | *          | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>               | 69,28     | 69,56   | 8,35      | 8,67    | 5,05      | 5,40    |
| CH <sub>3</sub>                   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO    | 85,2     | 56—57      | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>               | 62,13     | 61,82   | 6,81      | 6,53    | 5,57      | 5,32    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | .                                   | 82,1     | 91—92      | C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>               | 63,47     | 63,72   | 7,14      | 7,45    | 5,28      | 5,55    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | .                                   | 84,2     | 107—108    | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>               | 64,49     | 64,17   | 7,61      | 7,34    | 5,02      | 5,47    |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | .                                   | 96,4     | 101—102    | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>               | 64,49     | 64,74   | 7,61      | 7,86    | 5,02      | 5,38    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | .                                   | 86,9     | 112—113    | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>               | 65,51     | 65,96   | 7,90      | 7,64    | 4,77      | 5,06    |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | .                                   | 74,8     | 100—102    | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>               | 65,51     | 65,07   | 7,90      | 7,61    | 4,77      | 4,38    |
| CH <sub>3</sub>                   | NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NCHO | 85,7     | 159—160    | C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60,41     | 60,02   | 6,51      | 6,22    | 10,06     | 9,87    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | .                                   | 84,0     | 168—169    | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 61,96     | 61,78   | 6,89      | 6,29    | 9,58      | 9,41    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | .                                   | 81,7     | 181—182    | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 62,72     | 62,34   | 7,23      | 6,98    | 9,14      | 9,45    |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | .                                   | 78,4     | *          | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 62,72     | 62,65   | 7,23      | 7,64    | 9,14      | 9,01    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | .                                   | 84,6     | 186—187    | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63,72     | 63,51   | 7,55      | 7,22    | 8,74      | 8,36    |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | .                                   | 79,3     | *          | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63,72     | 63,28   | 7,55      | 7,89    | 8,74      | 9,04    |

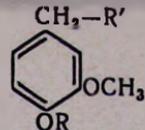
\* Некристаллизующиеся вязкие тягучие масла.

**Хлоргидраты аминов.** К эфирному раствору амина при охлаждении приливают эфирный раствор хлористого водорода. Выделившийся хлоргидрат отсасывают и тщательно промывают эфиром.

**Йодалкилаты аминов.** К эфирному раствору амина приливают йодистый алкил, взятый с избытком (1:1,4). При стоянии выпадает осадок, который отсасывают и тщательно промывают эфиром.

Исследование гипотензивных свойств соединений проводилось на наркотизированных гексеналом кошках. Артериальное давление записывалось в сонной артерии посредством ртутного манометра. Большинство веществ не оказывало заметного влияния на кровяное давление. Только отдельные представители проявляют кратковременное гипотензивное действие.

Влияние соединений на коронарное кровообращение изучалось на наркотизированных уретаном кошках по методу Моравитца и Цана [2]. По полученным данным в ряду N-метилпиперазиламинов вещества с бутильным и изобутильным радикалами в 3-ем положении бензольного кольца обладают коронарорасширяющим дей-



| R   | R'  | Выход, % | Т. кип.<br>°C/мм | Молекулярная<br>формула                                       | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |         |
|---|---|----------|------------------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------|---------|
|   |   |          |                  |   |                              |                              | вычислено       | найдено |
| CH <sub>3</sub>                           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N                 | 76,9     | 155—156/4        | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>               | 1,0868                       | 1,5431                       | 63,66           | 63,4    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | "   | 84,4     | 158—160/4        | C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>               | 1,0496                       | 1,5327                       | 68,28           | 67,3    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | "   | 79,7     | 166—168/4        | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>               | 1,0265                       | 1,5294                       | 72,89           | 74,0    |
| <i>цзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | "   | 73,3     | 162—165/4        | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>               | 1,0281                       | 1,5240                       | 72,89           | 74,0    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | "   | 86,0     | 183—185/4        | C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>               | 1,0175                       | 1,5234                       | 77,51           | 79,0    |
| <i>цзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | "   | 77,2     | 171—173/4        | C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>               | 1,0079                       | 1,5210                       | 77,51           | 77,5    |
| CH <sub>3</sub>                           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO                | 78,5     | 159—160/4        | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>               | 1,1321                       | 1,5464                       | 65,30           | 65,4    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | "   | 70,8     | 164—165/4        | C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>               | 1,1103                       | 1,5393                       | 69,92           | 70,8    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | "   | 89,4     | 171—172/4        | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>               | 1,0869                       | 1,5333                       | 74,53           | 75,7    |
| <i>цзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | "   | 77,0     | 160—163/4        | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>               | 1,0701                       | 1,5262                       | 74,53           | 75,0    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | "   | 80,7     | 178—180*/4       | C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>               | —                            | —                            | —               | —       |
| <i>цзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | "   | 85,1     | 164—166/4        | C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>               | 1,0512                       | 1,5208                       | 79,15           | 80,0    |
| CH <sub>3</sub>                           | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NCH <sub>3</sub> | 72,3     | 152—153/5        | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0912                       | 1,5444                       | 72,21           | 72,4    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | "   | 72,7     | 165—166/5        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0601                       | 1,5364                       | 76,83           | 77,0    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | "   | 71,0     | 176—178/4        | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0584                       | 1,5332                       | 81,45           | 81,0    |
| <i>цзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | "   | 75,0     | 162—163/3        | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0478                       | 1,5258                       | 81,45           | 81,5    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | "   | 72,3     | 188—190/4        | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0320                       | 1,5253                       | 86,07           | 86,8    |
| <i>цзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | "   | 86,3     | 172—174/4        | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,0079                       | 1,5191                       | 86,07           | 86,8    |

|    | А н а л и з, % |         |           |         |           |         | Т. пл., °С  |            |           |
|----|----------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-------------|------------|-----------|
|    | С              |         | Н         |         | N         |         | хлор-гидрат | подметилат | подэтилат |
|    | вычислено      | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |             |            |           |
| 12 | 70,98          | 71,17   | 8,65      | 8,40    | 6,32      | 6,54    | 186—187     | 166—167    | 199—220   |
| 30 | 70,61          | 70,64   | 8,99      | 9,05    | 5,95      | 5,91    | 179—180     | 155—156    | 150—151   |
| 9  | 72,25          | 72,60   | 9,29      | 9,45    | 5,61      | 6,06    | 183—184     | —          | —         |
| 05 | 72,25          | 72,30   | 9,29      | 9,38    | 5,61      | 5,99    | 174—175     | 157—158    | 133—134   |
| 12 | 72,96          | 73,40   | 9,56      | 9,41    | 5,31      | 5,17    | 192—193     | 167—168    | 139—140   |
| 55 | 72,96          | 72,64   | 9,56      | 9,33    | 5,31      | 5,01    | 170—171     | 145—146    | —         |
| 11 | 65,70          | 65,92   | 8,01      | 8,22    | 5,98      | 5,56    | 190—191     | 185—186    | —         |
| 39 | 66,92          | 66,54   | 8,40      | 8,44    | 5,57      | 5,45    | 183—184     | 155—156    | 134—135   |
| 79 | 68,27          | 68,36   | 8,73      | 9,13    | 5,27      | 5,40    | 180—181     | 152—153    | —         |
| 02 | 68,27          | 67,59   | 8,73      | 9,07    | 5,27      | 5,43    | 175—176     | 183—184    | —         |
| -  | 68,80          | 69,21   | 9,02      | 9,32    | 5,01      | 4,76    | 160—161     | —          | —         |
| 08 | 68,80          | 69,18   | 9,02      | 9,30    | 5,01      | 5,51    | 193—194     | 145—146    | —         |
| 17 | 67,17          | 67,02   | 8,85      | 8,83    | 11,19     | 10,79   | 230—240     | —          |           |
| 18 | 68,18          | 67,91   | 9,09      | 8,93    | 10,60     | 10,22   | 225—226     | 218—219    | —         |
| 19 | 68,05          | 68,07   | 8,85      | 8,73    | 10,07     | 10,10   | 230—231     | 224—225    | —         |

ствием. Как хлоргидраты, так и йодакцилаты этих аминов в дозах 1—3 мг/кг сейчас же после внутривенного введения уменьшают объемную скорость коронарного кровотока в течение 1 часа. По истечении этого времени коронарный кровоток постепенно нарастает, превышая исходный уровень на 40—50%, и держится на этом уровне несколько часов.

Таким образом, соединения обладают двухфазным действием, сначала суживая, а затем расширяя сосуды сердца. Отобранные препараты изучались также на изолированном сердце теплокровных животных. Установлено, что они заметным образом увеличивают количество питательной жидкости, оттекающей из просвета венечных сосудов. На этом основании можно предположить, что в коронарорасширяющем действии этих препаратов в какой-то мере принимает участие их непосредственное влияние на гладкую мускулатуру венечных сосудов.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1967

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ Պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՑԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

**XXV. 3,4-ԴԻԱԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՑԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԵՑԵՐՈՑԻՎԻԿ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՄԻՆԵՐ ԵՎ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ԱՄԻՆԵՐ**

Ա. Լ. ՄԵՋՈՏԱՆ, Վ. Գ. ԱՅՐԻԿՅԱՆ, Լ. Զ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱԵՔՍԱՆՅԱՆ  
ԵՎ Ս. Ս. ՎԱՍԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սույն աշխատանքն իրենից ներկայացնում է 3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզոլային թթուների ածանցյալների սինթեզի բնագավառում կատարված ուսումնասիրությունների շարունակությունը: Ֆարմակալոգիական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզոլային թթուների պիրոլիդիլ, մորֆոլինիլ և N-ֆարմիլպիպերազիլ ամիդները՝ համապատասխան թթուների քլորանհիդրիդների և ամինների փոխազդեցության ճանապարհով (աղ. 1): Ամիդների վերականգնումից լիթիումալյումոհիդրիդի միջոցով ստացվում են այս շարքի պիրոլիդիլ, մորֆոլինիլ և N-մեթիլպիպերազիլ ամինները (աղ. 2) և նրանց ջրում լուծելի աղերը:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Александян, Н. О. Степанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 193 (1965).
2. P. Morawitz, A. Zahn, J. Deutsches, Archiv für klinische Medizin, 116, 364 (1914).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

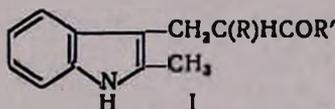
XXII. ДИГИДРАЗИДЫ И ДИ-(ФЕНИЛПИПЕРАЗИДЫ)  $\alpha$ -АЛКИЛ- $\beta$ -(2-МЕТИЛ-5-КАРБОКСИИНДОЛИЛ-3)ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Ж. Г. АКОПЯН, А. Г. ТЕРЗЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

С целью последующего фармакологического изучения синтезированы дигидразиды III и ди-(фенилпиперазиды) IV  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот. Ди-(фенилпиперазиды) восстановлены в тетрааминсоединения V.

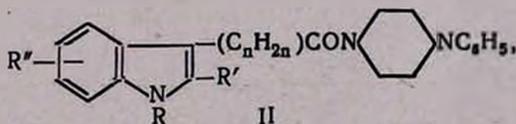
$\beta$ -(Индолил-3)пропионовая кислота и некоторые ее производные, согласно имеющимся литературным данным, представляют интерес в качестве биологически активных соединений.

Незамещенная индолилпропионовая кислота является стимулятором роста растений, не уступающим по активности гетероауксину [1]. Описанные ранее [2] замещенные индолилпропионовые кислоты общей формулы (I, R' = OH)



также обладают ауксинными свойствами; некоторые из кислот этого ряда оказались значительно более активными, чем гетероауксин [3]. По данным Сафразбекия и Сукасян [4], гидразиды тех же кислот I (R' = NHNH<sub>2</sub>) являются ингибиторами моноаминоксидазы.

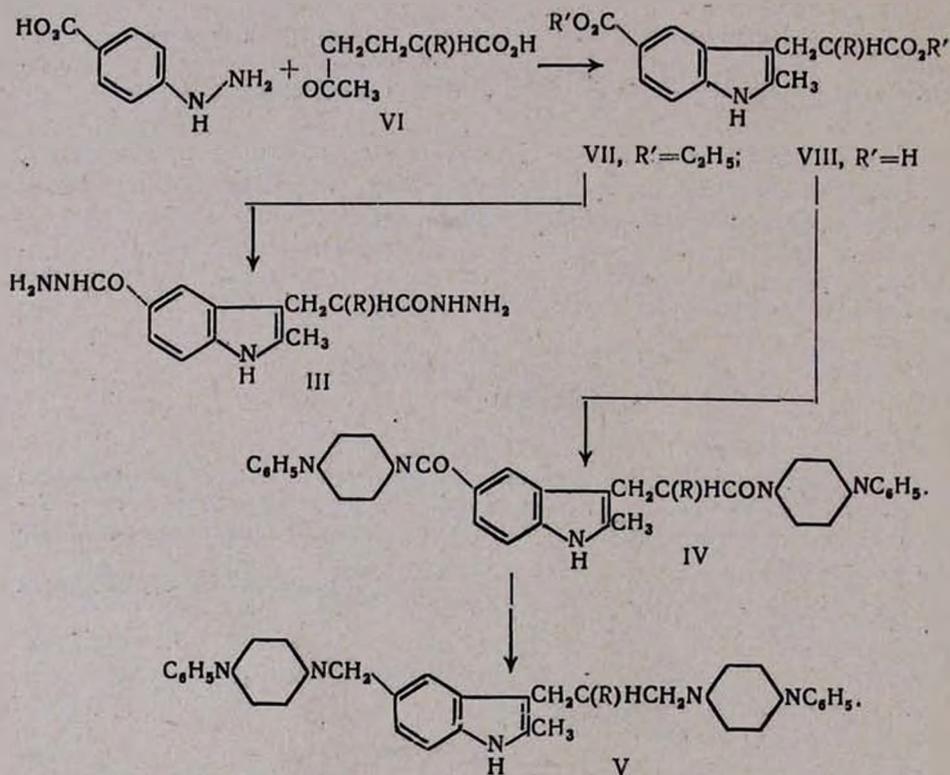
В литературе имеются указания на то, что N-фенилпиперазиды индолилжирных кислот общей формулы II [5]



а также продукты их восстановления [6] являются депрессантами центральной нервной системы; в патентной литературе [5] эти соединения рекомендуются в качестве седативных средств.

Эти литературные данные побудили нас синтезировать, с целью дальнейшего исследования биологических свойств, те же производные карбоновых кислот, представляющих собой замещенные индолилпропионовые кислоты I, содержащие в ароматическом ядре дополнительную карбоксильную группу. В настоящем сообщении описывается синтез дигидразидов III и ди-(фенилпиперазидов) IV  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот, а также тетрааминсоединений V, полученных восстановлением дипиперазидов.

Диэтиловые эфиры VII дикарбоновых кислот VIII получались с выходами около 30% фишерской конденсацией хлоргидрата *p*-карбоксихенилгидразина с  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляными кислотами VI в спиртовом растворе серной кислоты; несмотря на продолжительное кипячение реакционной смеси (до 18 часов), выходы эфиров VII повыситься не удалось. Значительное снижение выходов, по сравнению с синтезированными ранее эфирами I ( $R' = OC_2H_5$ ), объясняется наличием электроноакцепторной карбоксильной группы, затрудняющей электрофильное замещение в ароматическом ядре. Щелочным гидролизом эфиров VII получались свободные кислоты VIII с выходами, колеблющимися в пределах 74—82%:



Дигидразиды III и ди-(фенилпиперазиды) IV получались нагреванием эфиров VII с гидратом гидразина (выходы 69—82%) и кислот VIII — с *N*-фенилпиперазином (выходы 42—64%) в отсутствии растворителя. Восстановлением ди-(фенилпиперазидов) алюмогидридом лития с выходами 51—74% получены основания V, охарактеризованные в виде хлоргидратов.

Результаты фармакологического исследования хлоргидратов оснований III, IV и V будут опубликованы отдельно.

## Экспериментальная часть

Исходные кетокислоты VI получались описанным ранее путем [2].

*Диэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксииндолил-3)-пропионовых кислот VII.* Смесь 39 г ( $\sim 0,2$  моля) солянокислого *n*-карбоксифенилгидразина, 0,2 моля кетокислоты VI, 100 мл безводного спирта и 8 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 18 часов, после чего отгонялось около 50 мл спирта, и остаток, охлажденный до комнатной температуры, смешивался с большим количеством воды. Выделившийся маслообразный слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром, который присоединялся к масляному слою. Эфирный раствор промывался раствором соды, затем водой до нейтральной реакции и высушивался серноокислым натрием. После удаления эфира твердый остаток диэфира VII очищался осаждением из эфирного раствора петролейным эфиром. Соединения VII представляют собой кристаллические вещества светлокремового цвета. Выходы и константы приведены в таблице 1.

Таблица 1

| VII,<br>R                     | Выход, % | Т. пл.,<br>°C | Молекулярная<br>формула                          | А н а л и з, % |      |      |                   |      |      |
|-------------------------------|----------|---------------|--|----------------|------|------|-------------------|------|------|
|                               |          |               |  | н а й д е н о  |      |      | в ы ч и с л е н о |      |      |
|                               |          |               |  | C              | H    | N    | C                 | H    | N    |
| H                             | 20,0     | 84            | C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N | 67,36          | 6,40 | 4,70 | 67,32             | 6,93 | 4,62 |
| CH <sub>3</sub>               | 31,3     | 89            | C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N | 67,93          | 7,55 | 4,34 | 68,13             | 7,25 | 4,41 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 38,6     | 104           | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N | 68,96          | 7,65 | 4,15 | 68,88             | 7,55 | 4,22 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 34,0     | 93            | C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> N | 69,86          | 8,05 | 4,29 | 69,56             | 7,82 | 4,05 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 30,0     | 93—94         | C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> O <sub>4</sub> N | 70,27          | 8,35 | 4,03 | 70,19             | 8,07 | 3,89 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 40,0     | 173           | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N | 72,86          | 6,99 | 3,66 | 72,82             | 6,59 | 3,69 |

*$\alpha$ -Алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксииндолил-3)пропионовые кислоты VIII.* Смесь 0,03 моля диэфира VII и раствора 5 г (0,09 моля) едкого кали в 50 мл метилового спирта кипятилась с обратным холодильником 4 часа, после чего прибавлялось 50 мл воды, и метиловый спирт отгонялся. Охлажденный щелочной раствор промывался эфиром, кипятился с животным углем и, после фильтрования, подкислялся соляной кислотой. Выделившиеся кристаллические дикарбоновые кислоты VIII отфильтровывались, промывались водой и очищались перекристаллизацией из метилового спирта (см. табл. 2).

*Дигидразиды  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот III.* Смесь 0,03 моля диэфира VII и 14 г 85%-ного гидрата гидразина (0,24 моля) кипятилась с обратным холодильником в течение 6—8 часов. После охлаждения кристаллическое вещество отсасывалось, промывалось горячей водой и высушивалось на воздухе. Дигидразиды III очищались многократной промывкой сухим эфиром (см. табл. 3).

Таблица 2

| VIII,<br>R                     | Выход, % | Т. пл.<br>°C | Молекулярная<br>формула                          | А н а л и з, % |      |      |                   |      |      |
|--------------------------------|----------|--------------|--|----------------|------|------|-------------------|------|------|
|                                |          |              |  | н а й д е н о  |      |      | в ы ч и с л е н о |      |      |
|                                |          |              |  | С              | Н    | N    | С                 | Н    | N    |
| H                              | 74,0     | 229—230      | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N | 58,82          | 5,93 | 5,56 | 58,86             | 5,66 | 5,28 |
| CH <sub>3</sub>                | 79,3     | 234—235      | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N | 64,14          | 5,61 | 5,30 | 64,36             | 5,74 | 5,36 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 81,9     | 224—225      | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N | 65,33          | 6,25 | 4,87 | 65,45             | 6,18 | 5,09 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 77,3     | 275—276      | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N | 66,23          | 6,75 | 4,97 | 66,43             | 6,57 | 4,84 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 82,2     | 248—250      | C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N | 67,40          | 6,85 | 4,41 | 67,32             | 6,93 | 4,62 |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | 82,3     | 165—166      | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N | 70,23          | 5,51 | 4,68 | 70,58             | 5,26 | 4,33 |

Таблица 3

| III,<br>R                      | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная<br>формула                                       | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       | Хлоргидрат |              |                |
|--------------------------------|----------|------------|---|------------|------|-------|--------------|------|-------|------------|--------------|----------------|
|                                |          |            |   | С          | Н    | N     | С            | Н    | N     | Т. пл., °C | % Cl         |                |
|                                |          |            |   |            |      |       |              |      |       |            | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| H                              | 69,4     | 208        | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | 56,83      | 6,31 | 25,50 | 56,72        | 6,18 | 25,45 | 257        | 20,14        | 20,40          |
| CH <sub>3</sub>                | 78,3     | 235        | C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | 58,00      | 6,84 | 24,29 | 58,13        | 6,57 | 24,22 | 273        | 19,73        | 19,61          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 76,5     | 246        | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | 59,11      | 7,22 | 23,22 | 59,40        | 6,93 | 23,10 | 260        | 18,93        | 18,88          |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 82,7     | 225        | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | 60,50      | 7,04 | 22,30 | 60,56        | 7,25 | 22,08 | 248        | 18,49        | 18,20          |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 76,8     | 220        | C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | 61,50      | 7,25 | 20,94 | 61,63        | 7,55 | 21,14 | 246        | 17,35        | 17,57          |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | 75,5     | 211        | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | 64,77      | 6,19 | 22,30 | 64,95        | 5,98 | 19,94 | 321        | 23,81        | 16,75          |

Ди-(фенилпиперазиды)  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот IV. Смесь 0,01 моля дикарбоновой кислоты VIII и 4,86 г (0,03 моля) N-фенилпиперазина нагревалась на металлической бане при 180—220° до полного прекращения выделения воды. Реакционная масса в горячем состоянии сливалась в ступку и после охлаждения растиралась в порошок, который промывался щелочью, затем водой и высушивался на воздухе. Ди-(фенилпиперазиды) очищались растворением в минимальном количестве метанола, кипячением раствора с углем и сливанием отфильтрованного раствора в большое количество перемешиваемой воды. Соединения IV получались в виде светлокремневых кристаллов (см. табл. 4).

{2-Метил-3-[( $\beta$ -алкил- $\gamma$ -4-фенилпиперазинил-1)пропил]-5-[(4-фенилпиперазинил-1)метил]}-индолы V. К перемешиваемому раствору 7,6 г (0,02 моля) алюмогидрида лития в 260 мл эфира небольшими порциями прибавлялось 0,01 моля измельченного ди-(4-фенилпиперазида) IV. Смесь кипятилась в течение 18 часов, после чего разлагалась водой, осадок гидроокисей алюминия и лития отфильтровывался и промывался эфиром. Продукт восстановления экстрагировался из эфирного раствора разбавленной соляной кислотой, кислый раствор

Таблица 4

| IV,<br>R                      | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная формула  | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       | Т. пл., °C | Хлоргидрат |           |
|-------------------------------|----------|------------|---|------------|------|-------|--------------|------|-------|------------|------------|-----------|
|                               |          |            |   | C          | H    | N     | C            | H    | N     |            | % Cl       |           |
|                               |          |            |   |            |      |       |              |      |       |            | найденно   | вычислено |
| H                             | 48,0     | 152        | C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> | 74,63      | 6,70 | 13,28 | 74,02        | 6,91 | 13,08 | 243        | 11,74      | 11,61     |
| CH <sub>3</sub>               | 80,9     | 121        | C <sub>31</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> | 74,33      | 7,16 | 12,76 | 74,32        | 7,10 | 12,75 | 193        | 11,83      | 11,41     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 68,8     | 145        | C <sub>35</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> | 74,26      | 7,25 | 12,24 | 74,60        | 7,28 | 12,43 | 196        | 9,43       | 11,16     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 50,4     | 125        | C <sub>38</sub> H <sub>43</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> | 74,50      | 7,80 | 12,36 | 74,87        | 7,45 | 12,13 | 186        | 10,92      | 10,92     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 73,0     | 141        | C <sub>37</sub> H <sub>45</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> | 74,84      | 7,35 | 12,00 | 75,12        | 7,61 | 11,83 | 182        | 11,02      | 10,69     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 86,6     | 143        | C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> | 76,34      | 6,64 | 11,44 | 76,59        | 6,71 | 11,45 | 199        | 10,51      | 10,38     |

подщелачивался, выделившееся основание снова растворялось в эфире и высушенный эфирный раствор пропускался через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира оставалось плохо кристаллизующееся, смолообразное твердое вещество коричнево-желтого цвета. Основания переводились в тетрахлоргидраты осаждением из эфирного раствора. Основание V (R=H) образовало только дихлоргидрат (см. табл. 5).

Таблица 5

| V,<br>R                       | Выход, % | Т. пл. хлоргидрата, °C | Молекулярная формула   | найденно, % |      |       | вычислено, % |      |       |
|-------------------------------|----------|------------------------|--|-------------|------|-------|--------------|------|-------|
|                               |          |                        |  | C           | H    | N     | C            | H    | N     |
| H                             | 51,5     | 160—161                | C <sub>33</sub> H <sub>43</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> | 68,15       | 7,50 | 12,07 | 68,27        | 7,41 | 12,0  |
| CH <sub>3</sub>               | 74,4     | 181—182                | C <sub>34</sub> H <sub>47</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> | 61,31       | 7,24 | 10,62 | 61,16        | 7,04 | 10,49 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 68,3     | 158—159                | C <sub>35</sub> H <sub>49</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> | 61,61       | 6,91 | 10,61 | 61,67        | 7,19 | 10,27 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 64,2     | 175—176                | C <sub>38</sub> H <sub>51</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> | 62,12       | 7,42 | 10,30 | 62,15        | 7,33 | 10,07 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 63,2     | 172—173                | C <sub>37</sub> H <sub>53</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> | 62,51       | 7,66 | 10,11 | 62,62        | 7,47 | 9,87  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 65,1     | 155—156                | C <sub>39</sub> H <sub>49</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> | 64,02       | 6,86 | 9,79  | 64,19        | 6,72 | 9,60  |

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1967

ԻՆԴՈՒԼ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXII. α-ԱԼԿԻԼ-β-(2-ՄԵԹԻԼ-5-ԿԱՐՐՕՔՍԻԻՆԴՈԼԻԼ-3)ՊՐՈՊԻՈՆԱՔՐՈՒՆԵՐԻ ԴԻԶԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐ ԵՎ ԴԻ-(ՖԵՆԻԼՊԻՊԵՐԱԶԻԴՆԵՐ)

ժ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐԶՅԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Բիոլոգիապես ակտիվ նոր միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզվել են α-ալկիլ-β-(2-մեթիլ-5-կարբոքսիինդոլիլ-3)պրոպիոնաթթուները

դիհիդրազիդներ (III) և դի-(ֆենիլպիրազիդներ) (IV): Այդ թթուների դիէսթերները (VII), որոնք օգտագործվել են որպես ելձնյութեր, ստացվել են Ֆիշերի եղանակով պ-կարբոքսիֆենիլհիդրազինից և α-ալկիլ-γ-ացետիլկարագաթթուներից (VI): (VII)-դիէսթերների հիմնային հիդրոլիզով ստացվել են ազատ դիկարբոնաթթուները (VIII):

Դիհիդրազիդները (III) և դի-(ֆենիլպիրազիդները) (IV) պատրաստվել են հիդրազինի հիդրատի և, համապատասխանորեն, N-ֆենիլպիրազինի հետ (VII)-դիէսթերների և (VIII)-դիկարբոնաթթուների փոխազդմամբ:

(IV)-դի-(ֆենիլպիրազիդների) վերականգնումով ստացվել են (V) տետրամինամիացությունները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. H. F. Manske, L. C. Leicht, Can. J. Research, 14 B, 1 (1936).
2. Ա. Լ. Մնձռոյան Գ. Կ. Կատարյան, Տ. Կ. Էքմեղձյան, Իզվ. ԱՈ Արմ. ՍՍՐ, ԽՈ, 10, 291 (1957). Ա. Լ. Մնձռոյան, Գ. Կ. Կատարյան, Ա. Գ. Երզնյան, Տ. Կ. Էքմեղձյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՍՍՐ, ԽՈ, 11, 127 (1958).
3. Ա. Լ. Մնձռոյան, Մ. Խ. Կայլախյան, Զ. Յ. Մարշալյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՍՍՐ (բիոլ. նաուկ), 14, № 3, 3 (1961).
4. Ք. Ք. Տաֆրաբեկյան, Ք. Տ. Տուկասյան, Փարմաքոլոգիա և տոքսիքոլոգիա, 1964, 213.
5. Բրիտանկի պատ., 944,443; [Տ. Ա. 60, 9293 (1964)].
6. S. Archer, D. W. Wylle, L. S. Harris, T. R. Lewis, J. W. Schulenberg, M. R. Bell, R. K. Kullnig, A. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 84, 1306 (1962).

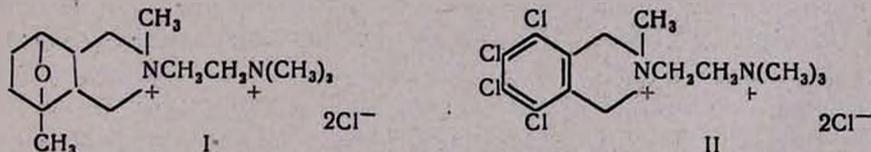
## ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОИНДОЛИНА

### I. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИАМИНОВ ИЗОИНДОЛИНОВОГО РЯДА

Л. Г. РАШИДЯН, С. Н. АСРАТЯН, К. С. КАРАГЕЗЯН,  
 А. Р. МКРТЧЯН, Р. О. СЕДРАКЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

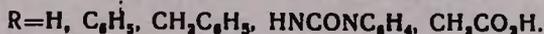
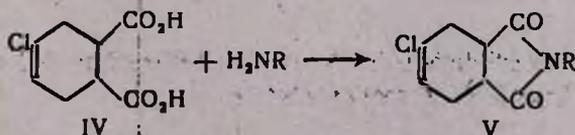
Описан синтез третичных моно- и диаминосоединений, содержащих 5-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолиновое ядро, а также новую тетрациклическую систему 3а,4,5,10с-тетрагидроизоиндолино(5,4-б)индола. Предварительное изучение фармакологических свойств синтезированных соединений показало, что четвертичные соли некоторых диаминов этого ряда являются активными антигипертензивными агентами.

В ряду диаминов изоиндолинового строения были обнаружены соединения, обладающие ценными биологическими свойствами. Наиболее известны препараты Н-2 I [1] и эколид II [2], нашедшие применение в качестве ганглиоблокирующих и антигипертензивных средств:

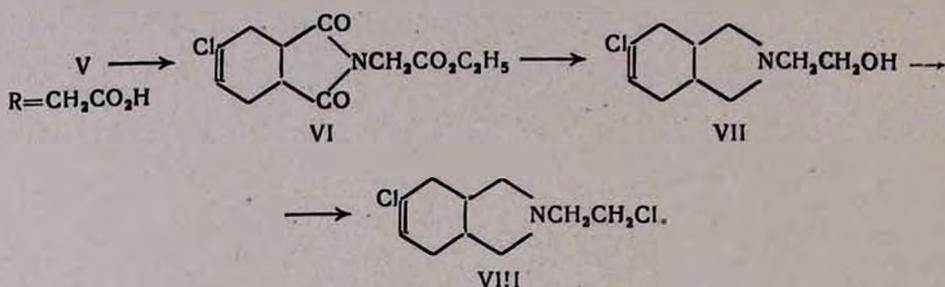


Представлялось интересным использовать мономер промышленного производства—хлоропрен—для получения диаминов аналогичного строения III; соединения III, подобно препарату Н-2, содержат гидроароматическое шестичленное кольцо, а наличие атома хлора при двойной связи несколько приближает их по составу и строению к эколиду.

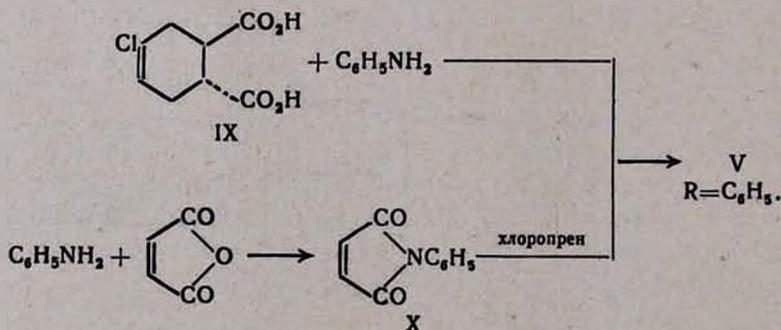
Исходным веществом в синтезе оснований III служила 4-хлор-Δ<sup>4</sup>-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота IV, полученная по прописи Карозерса [3] конденсацией хлоропрена с малеиновым ангидридом; *цис* конфигурация этой кислоты определяется способом ее получения. Сплавлением кислоты IV при 180° с небольшим избытком мочевины, анилина, бензиламина, гидразид азоникотиновой кислоты и глицина получены соответствующие N-замещенные имиды V:



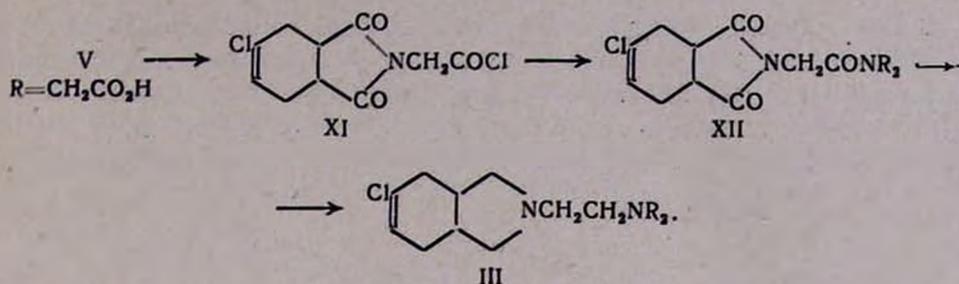
Эфир VI имида V с  $R=CH_2CO_2H$  восстановлен алюмогидридом лития в 2-( $\beta$ -оксиэтил)-5-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолин VII. Соответствующий хлорид VIII, полученный взаимодействием аминспирта VII с хлористым тиоилом, может быть использован в качестве промежуточного вещества в синтезе диаминов изоиндолинового ряда:



Конденсацией анилина с описанной ранее [4] *транс*-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой IX получен продукт, идентичный с имидом V ( $R=C_6H_5$ ), образовавшимся из кислоты *цис* строения. Таким образом, в одном из двух случаев в условиях высокотемпературного сплавления произошла эимеризация. Имеются литературные данные, согласно которым циклические производные гексагидрофталевой кислоты (ангидрид, имид) более устойчивы в *цис* конфигурации [5]. Поэтому для N-фенилимида V ( $R=C_6H_5$ ), полученного из обеих стереоизомерных кислот, а также для прочих замещенных имидов V следовало принять *цис* строение. Для строгого подтверждения этого заключения *цис*-имин V ( $R=C_6H_5$ ) был синтезирован в мягких условиях, исключающих возможность эимеризации; сплавлением анилина с малеиновым ангидридом получен имид X, продукт диеновой конденсации которого с хлоропреном был идентичен с имидом V ( $R=C_6H_5$ ), полученным конденсацией анилина с изомерными 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-1,2-дикарбоновыми кислотами:



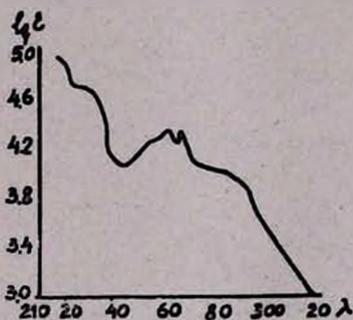
Диамины III синтезированы из N-карбоксиметилимида V ( $R=CH_2CO_2H$ ) через хлорангидрид XI и имидо-амиды XII



Поскольку восстановление эфиров фталевой и гексагидрофтале- вой кислот алюмогидридом лития происходит с сохранением конфи- гурации при центрах асимметрии [6], изоиндолиновое ядро в диами- нах III должно иметь *цис* конфигурацию.

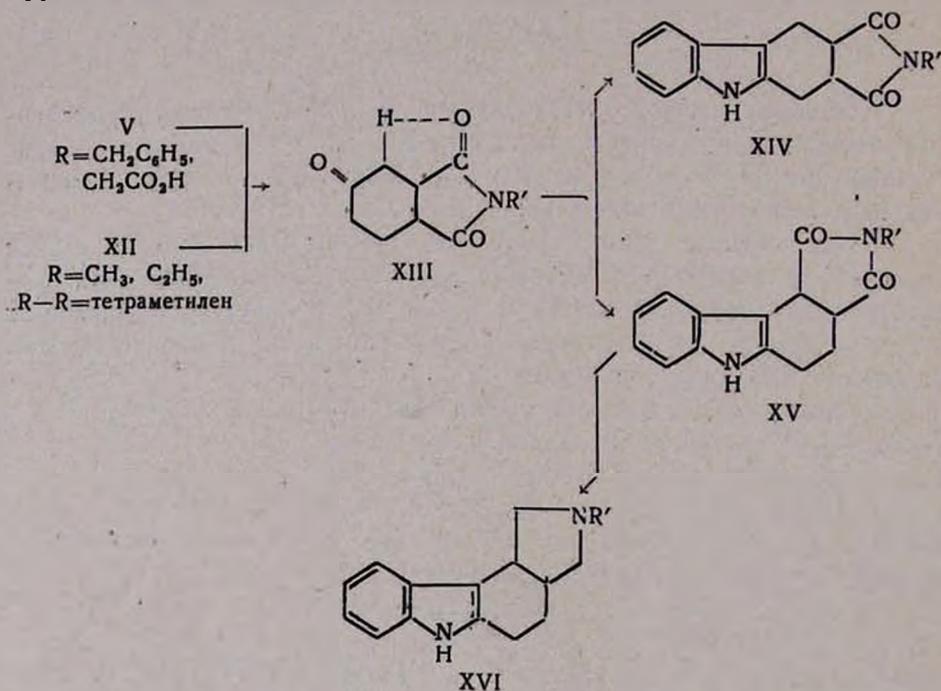
Представлялось интересным использовать замещенные ими- ды 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-1-2-дикарбоновой кислоты для получения пер- спективных в фармакологическом отношении соединений, содержащих новую тетрациклическую систему, состоящую из конденсированных индольного и изоиндолинового ядер. Замещенные ими- ды кетодикарбоновой кислоты XIII, полученные сернокислот- ным гидролизом имидов V ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) и XII ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}-\text{R}=\text{тетраметилен}$ ) фишеровской кон- денсацией с фенолгидразином, переве- дены в ими- ды тетрациклической дикар- боновой кислоты, которые были восста- новлены алюмогидридом лития в соот- ветствующие основания.

В зависимости от направления цик- лизации промежуточного фенолгидра- зона продукты конденсации могли иметь линейно XIV или ангулярно XV кон- денсированные кольца. Строение тетрациклических имидов и основа- ний было установлено путем спектрального исследования основания с  $\text{R}'=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Кривая УФ поглощения этого основания (см. рис.) пока- зывает наличие индольного хлороформа. В ЯМР спектре того же соединения обнаружено два характерных сигнала метиленовых групп— триплет (метиленовая группа С-3) и мультиплет (метиленовая группа С-4) с константами спин-спинового взаимодействия  $J_{3a, 3b}$  10,7—11,1 гц,  $J_{\text{цис}}$  7,5—7,8 гц и  $J_{\text{транс}}$  4,4—4,8 гц. Эти значения констант свидетель- ствуют о том, что метиленовые группы кольца С расположены рядом [7]. Таким образом, строение тетрациклических имидов и оснований, полученных из них, выражается формулами XV и, соответственно, XVI. То обстоятельство, что циклизация фенолгидразонов кетонимидов XIII произошла по метиленовой группе С-3 (а не С-5), возможно, объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи между

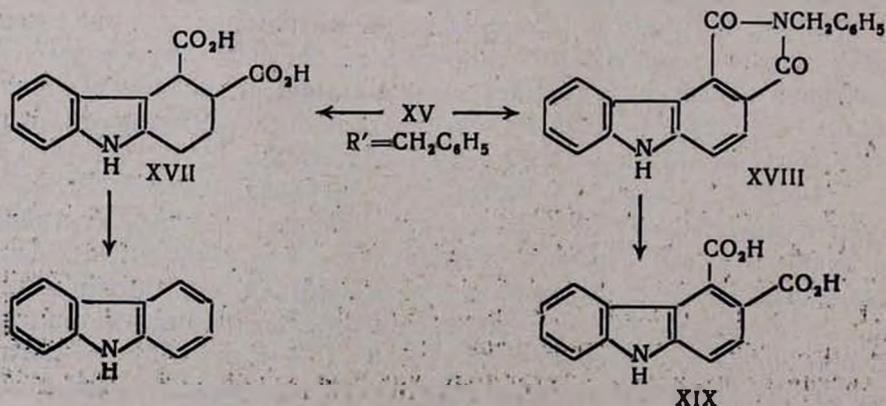


УФ-спектр N-бензил-3a,4,5,10c-тетрагидроизоиндолино (5,4-b)-индола (XVI) в этанольном растворе.

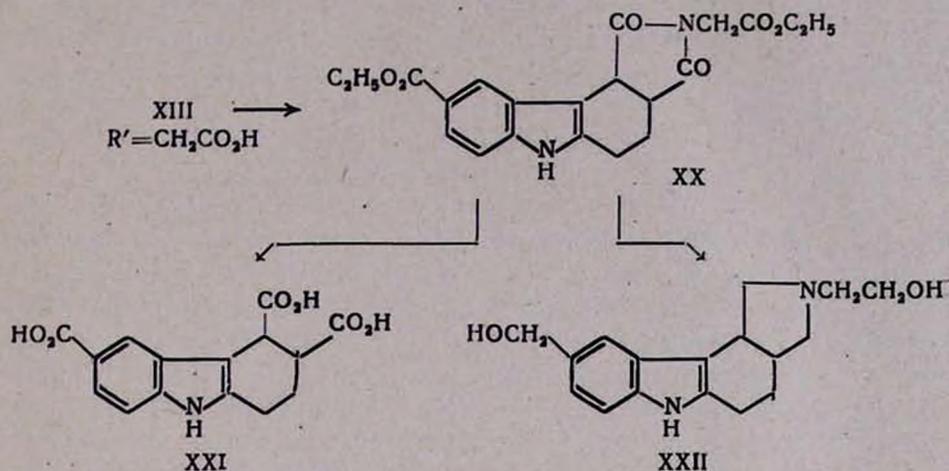
атомом водорода этой группы и кислородным атомом ближайшей карбонильной группы; установление этой связи должно в некоторой степени лабильзовать связь атома водорода с углеродным атомом. На возможное наличие водородной связи между карбонильной группой ангидридов и имидов гексагидрофталевых кислот и метиленовой группой кольца указывали ранее Линстед и сотрудники [8]:



Щелочным гидролизом имида XV с R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> получена тетрагидрокарбазол-3,4-дикарбоновая кислота XVII. Дегидрирование этой кислоты с палладием на угле сопровождалось декарбоксилированием в карбазол. При дегидрировании же с тем же катализатором того же имида образовался сполна ароматический имид XVIII, щелочным гидролизом которого получена карбазол-3,4-дикарбоновая кислота XIX.



Конденсацией *N*-карбоксиметилимида циклогексанон-*цис*-3,4-дикарбоновой кислоты XIII ( $R=CH_2CO_2H$ ) с *p*-карбоксифенилгидразином в кислой спиртовой среде получен диэфир XX, образующий при омылении 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-3,4,6-трикарбоновую кислоту XXI, а при восстановлении—гликоль XXII:



Соединение XXII может быть использовано в качестве промежуточного вещества в синтезе диаминов, представляющих интерес с фармакологической точки зрения.

Предварительное фармакологическое изучение дийодметилатов диаминов III и XVI показало, что все эти соединения в той или иной степени понижают кровяное давление, не оказывая существенного влияния на дыхание.

Наиболее активным оказался дийодметилат диамина III с  $R-R$ =тетраметилену-дающий длительный депрессорный эффект; в опытах на наркотизированных кошках этот препарат в дозе 1 мг/кг понижает кровяное давление примерно на 30—40 мм ртутного столба. Полное восстановление высоты кровяного давления наступает через 90—120 минут. Сравнительные опыты показали, что этот препарат по гипотензивной активности не уступает эколиду и гексонии и менее токсичен, чем эколид (переносимая доза составляет 300 мг/кг при внутривенном введении белым мышам).

Йодметилаты тетрациклических оснований XVI с  $R'=(CH_2)_2N(CH_3)_2$ ,  $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$  и  $(CH_2)_2N(CH_3)_4$  также оказывают длительное гипотензивное действие, но, вместе с тем, проявляют высокую токсичность.

### Экспериментальная часть

Имид 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты V ( $R=H$ ). Смесь 10 г (0,049 моля) кислоты IV и 2 г (0,03 моля) мочевины нагревалась при 160°; реакция происходит со вспениванием, после прекращения которого нагревание при той же температуре продолжалось еще 30 минут. После охлаждения смесь обработана водой и нерастворившаяся часть отфильтрована. После перекристал-

лизации из воды получено 7 г (77,7%) бесцветных кристаллов с т. пл. 109—111°. Найдено %: Cl 51,52; H 4,21; N 7,60; Cl 19,00.  $C_8H_9O_2NCl$ . Вычислено %: C 51,80; H 4,31; N 7,53; Cl 19,13.

*N*-Бензилиимид 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты V ( $R=CH_2C_6H_5$ ). Смесь 40,9 г (0,2 моля) кислоты IV и 21,4 г (0,2 моля) бензиламина нагревалась при 175° в течение 4 часов; к концу температура была доведена до 200°. Охлажденный сплав перекристаллизован из спирта. Получено 49,2 г (82%) бесцветных кристаллов с т. пл. 93—94°. Найдено %: C 64,99; H 4,84; N 5,27; Cl 12,87.  $C_{15}H_{14}O_2NCl$ . Вычислено %: C 65,33; H 5,08; N 5,08; Cl 12,88.

*N, N*-Фталил-*N'*-изоникотиноилгидразин V ( $R=NH-CO-C_6H_4N$ ). Смесь 31,7 г (0,17 моля) ангидрида 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты, 15 г (0,1 моля) гидразида изоникотиновой кислоты и 600 мл этанола кипятилась с обратным холодильником 8 часов. Спирт отогнан и кристаллический остаток перекристаллизован из спирта. Получено 37,75 г (72,6%) бесцветных кристаллов с т. пл. 214—216°. Найдено %: C 54,72; H 3,69; N 13,42; Cl 11,33.  $C_{14}H_{12}O_3N_3Cl$ . Вычислено %: C 54,99; H 3,92; N 13,74; Cl 11,62.

*N*-Фенилиимид 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты V ( $R=C_6H_5$ ). а) Смесь 48,6 г (0,26 моля) ангидрида кислоты IV и 24,2 г (0,26 моля) анилина нагревалась с обратным воздушным холодильником в течение 4 часов, сначала при 175°, а к концу—при 200°. Охлажденный сплав перекристаллизован из спирта (кипячение с углем). Получено 53 г (83,3%) бесцветных кристаллов с т. пл. 106—108°. Найдено %: C 64,00; H 4,48; N 5,15; Cl 13,37.  $C_{14}H_{12}O_3NCl$ . Вычислено %: C 64,24; H 4,58; N 5,35; Cl 13,57.

б) Сплавлением 20,4 г (0,1 моля) 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты IX [4] с 9,97 г (0,1 моля) анилина в описанных выше условиях получено 20,8 г (80%) бесцветных кристаллов с т. пл. 108—110°. Смешанная проба с фенилиимидом, полученным из ангидрида цис-кислоты IV, плавится при той же температуре.

в) Смесь 56 г (0,4 моля) фенилимида малеиновой кислоты X [9] и 70,3 г (0,8 моля) свежее-перегнанного хлоропрена нагревалась до начала экзотермической реакции, после чего нагревание было прекращено; смесь оставлена на ночь при комнатной температуре. Затвердевшая масса растворена в горячем ацетоне, раствор отфильтрован и разбавлен водой. Выделившееся вещество растворено в эфире и раствор высушен над сернокислым натрием. Эфир отогнан, остаток при обработке петролевым эфиром закристаллизовался; вещество промыто петролевым эфиром. Получен 41 г (86,5%) бесцветных кристаллов с т. пл. 108—110°. Смешанная проба с описанными выше образцами плавится без депрессии.

Тонкослойная хроматография на окиси алюминия: растворитель—хлороформ—этанол (29:1), проявление—парами йода; получено одно пятно с  $R_f$  0,68.

*N*-Карбоксиметилимид 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты V ( $R=CH_2CO_2H$ ). Смесь 17,5 г (0,23 моля) аминокислотной кислоты и 43,6 г (0,23 моля) ангидрида кислоты IV, время от времени перемешиваемая стеклянной палочкой, награвалась на металлической бане при 180—185° до прекращения выделения паров воды (около 30 минут). Охлажденный сплав растворен в эфире, раствор промыт водой и высушен над сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 37 г (65%) вещества, перегнавшегося при 232—234°/2 мм и полностью закристаллизовавшегося в приемнике; т. пл. 103—104°. Найдено %: С 48,89; Н 4,96; N 5,34; Cl 14,32.  $C_{10}H_{10}O_4NCl$ . Вычислено %: С 49,29; Н 4,10; N 5,74; Cl 14,57.

*N*-Карбэтоксиметилимид 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты VI. Раствор 29,8 г (0,14 моля) кислоты V ( $R=CH_2CO_2H$ ) и 2,6 мл концентрированной серной кислоты в 130 мл безводного этанола кипятится с обратным холодильником 6 часов, после чего отогнана большая часть спирта (около 100 мл), охлажденный остаток разбавлен водой, высушен на воздухе и снова промыт небольшим количеством эфира. Получено 28,6 г (86%) бесцветных кристаллов с т. пл. 63°. Найдено %: С 53,37; Н 5,48; N 5,40; Cl 13,14.  $C_{12}H_{14}O_4NCl$ . Вычислено %: С 53,03; Н 5,15; N 5,15; Cl 13,07.

2-( $\beta$ -Оксиэтил)-5-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолин VII. К перемешиваемому раствору 21,7 г алюмогидрида лития в 670 мл эфира небольшими порциями прибавлено 27,8 г (0,1 моля) хорошо измельченного эфира VI с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После прибавления смесь кипятилась с обратным холодильником 12 часов, затем была охлаждена и при перемешивании разложена осторожным прибавлением воды. Эфирный раствор слит с осадка и последний тщательно промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки эфира от высушенного над сернокислым натрием раствора, остаток перегнан в вакууме. Получено 14,3 г (74,4%) густой жидкости светло-желтого цвета, кипящей при 168—172°/6 мм,  $d_4^{20}$  1,1692;  $n_D^{20}$  1,5308;  $M_{RD}$  найдено 53,35, вычислено 53,84. Найдено %: С 59,01; Н 7,77; N 6,38; Cl 17,24.  $C_{10}H_{10}ONCl$ . Вычислено %: С 59,55; Н 7,94; N 6,04; Cl 17,61.

Хлоргидрат осажден из эфирного раствора; т. пл. 72°. Найдено %: Cl 29,24.  $C_{10}H_{10}ONCl \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 29,80.

Йодметилат осажден из эфирного раствора; т. пл. 94°. Найдено %: J 36,50.  $C_{10}H_{10}ONCl \cdot CH_3J$ . Вычислено %: J 36,97.

Пикрат осажден из спиртового раствора: т. пл. 114°. Найдено %: N 12,70.  $C_{10}H_{10}ONCl \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Вычислено %: N 13,00.

Хлоргидрат 2-( $\beta$ -хлорэтил)-5-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина VIII.  $\cdot HCl$ . К смеси 56,5 г (0,23 моля) хлоргидрата VII-го и 70 мл сухого хлороформа при перемешивании в течение 1 часа прибавлен 31 г (0,26 моля) свежее-перегнанного хлористого тионила.

Перемешиваемая смесь кипятилась с обратным холодильником 4 часа. После охлаждения раствор слит в чашку и оставлен в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. После удаления большей части хлороформа продукт выделился в кристаллическом состоянии. Получено 54,17 г (89%) светлосерых гигроскопичных кристаллов с т. пл. 137—138°. Найдено %: С 46,41; Н 6,12; N 5,76; Cl 41,40.  $C_{10}H_{13}NCl_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: С 46,79; Н 6,23; N 5,45; Cl 41,56.

*Хлорангидрид 4-хлор-1,2,3,6-тетрагидрофталимидоуксусной кислоты XI.* К раствору 100 г кислоты V ( $R=CH_2CO_2H$ ) в 164 мл сухого бензола при перемешивании прилито 53,76 г (0,45 моля) хлористого тионила, растворенного в 135 мл того же растворителя. Смесь кипятилась с обратным холодильником 12 часов, после чего избыток хлористого тионила и бензол отогнаны, к остатку прибавлена свежая порция бензола и снова отогнана. Остаток при охлаждении закристаллизовался. Получено 100 г (93%) отфильтрованных и несколько раз промытых сухим эфиром бесцветных кристаллов с т. пл. 111—113°. Найдено %: С 45,67; Н 3,78; N 4,94; Cl 27,05.  $C_{10}H_9O_3NCl_2$ . Вычислено %: С 45,80; Н 3,43; N 5,34; Cl 27,08.

*Амиды 4-хлор-1,2,3,6-тетрагидрофталимидоуксусной кислоты XII.* К раствору 86,5 г (0,33 моля) хлорангидрида XI в 300 мл бензола при охлаждении и перемешивании постепенно прибавлялся раствор 0,66 моля амина в 200 мл того же растворителя. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 4—5 часов, после охлаждения отфильтровывалась от осадка соли и фильтр промывался сухим бензолом. Бензол из фильтрата отгонялся в вакууме водоструйного насоса и остаток перекристаллизовывался из спирта (кипячение с углем). Выходы и свойства амидов, получавшихся в виде бесцветных кристаллов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

| XII,<br>R               | Выход,<br>% | Т. пл.,<br>°C | Молекулярная<br>формула | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |              |                |
|-------------------------|-------------|---------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                         |             |               |                         | Cl             |                | H            |                | N            |                | Cl           |                |
|                         |             |               |                         | най-<br>дено   | вычис-<br>лено | най-<br>дено | вычис-<br>лено | най-<br>дено | вычис-<br>лено | най-<br>дено | вычис-<br>лено |
| Диметил                 | 81,5        | 175—176       | $C_{13}H_{15}N_2ClO_3$  | 53,13          | 53,23          | 5,50         | 5,54           | 10,04        | 10,35          | 12,87        | 13,12          |
| Диэтил                  | 80,9        | 121—123       | $C_{14}H_{19}N_2OCl_3$  | 55,88          | 56,24          | 6,16         | 6,36           | 9,68         | 9,38           | 11,96        | 11,88          |
| Тетрамети-<br>лен       | 70,3        | 160—162       | $C_{14}H_{17}N_2ClO_3$  | 57,02          | 56,60          | 6,22         | 5,90           | 9,30         | 9,42           | 12,31        | 11,90          |
| Пентамети-<br>лен       | 80,0        | 115—116       | $C_{15}H_{19}N_2ClO_3$  | 57,96          | 57,97          | 6,27         | 6,11           | 9,13         | 9,01           | 11,81        | 11,43          |
| 3-Оксапеп-<br>таметилен | 72,0        | 190—192       | $C_{14}H_{17}N_2ClO_4$  | 56,15          | 56,66          | 6,07         | 5,73           | 9,81         | 9,44           | 11,99        | 12,00          |

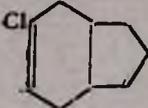
*2-(β-Диалкиламиноэтил)-5-хлор-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндо-  
лины III.* К перемешиваемому раствору 11,4 г (0,3 моля) алкомогид-

рида лития в 350 мл эфира небольшими порциями прибавлялся хорошо измельченный амид XII в количестве 0,1 моля. Смесь кипятилась с обратным холодильником 18 часов. Обработка реакционной смеси и выделение продукта производились так же, как при восстановлении эфира VI в аминспирт VII. Выходы и свойства полученных диаминов III указаны в таблице 2.

*Замещенные ими́ды циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты XIII.* К 0,2 моля V ( $R=CH_2C_6H_5$ ,  $CH_2CO_2H$ ) и XII ( $R=CH_2$ ,  $C_2H_5$ ,  $R-R$ —тетраметилен) при перемешивании постепенно приливалась серная кислота уд. веса 1,78 в количестве, достаточном для растворения. Время от времени слабо подогреваемая смесь перемешивалась 24 часа, после чего разбавлялась водой, подщелачивалась содой до щелочной реакции (при работе с V,  $R=CH_2CO_2H$  нейтрализовалось лишь около половины взятого количества серной кислоты), и выделившийся маслянистый продукт многократно экстрагировался бензолом (продукт сернокислотного гидролиза V,  $R=CH_2CO_2H$  экстрагировался этилацетатом). После отгонки растворителя от высушенного над сернокислым натрием раствора оставшееся вещество перекристаллизовывалось из спирта или бензола (кипячение с углем). Кетоими́ды XIII охарактеризованы в виде фенилгидразонов. Выходы и свойства кетоими́дов и их фенилгидразонов указаны в таблице 3.

*Замещенные ими́ды 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-3,4-дикарбоновой кислоты XV.* Смесь 0,1 моля XIII-го ( $R'=CH_2C_6H_5$ ,  $CH_2CON(CH_3)_2$ ,  $CH_2CON(C_2H_5)_2$ ,  $CH_2CONC_4H_9$ ), 14,45 г (0,1 моля) солянокислого фенилгидразина, 8 мл концентрированной серной кислоты и 100 мл безводного спирта кипятилась с обратным холодильником 5—6 часов, после чего прибавлялась вода и отгонялось около половины взятого количества спирта. Осадок отфильтровывался и промывался водой, а фильтрат экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки промывались 5%-ным раствором соды, затем водой и высушивались над сернокислым натрием. После удаления эфира кристаллический остаток присоединялся к основному продукту и перекристаллизовывался из спирта (кипячение с углем). Выходы и свойства замещенных ими́дов XV указаны в таблице 4.

*Замещенные 3a,4,5,10c-тетрагидроизоиндолино(5,4-b)-индолы XVI.* К перемешиваемому раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 235 мл эфира постепенно прибавлялся насыщенный раствор 0,1 моля замещенного ими́да XV ( $R'=CH_2CON(CH_3)_2$ ,  $CH_2CON(C_2H_5)_2$ ,  $CH_2CONC_4H_9$ ) в тетрагидрофуране. Соединение XV с  $R'=CH_2C_6H_5$  восстанавливалось прибавлением сухого измельченного вещества к указанному количеству раствора алюмогидрида лития. Смесь кипятилась в течение 18 часов. Обработка реакционной смеси производилась так же, как и при восстановлении амидов XII в диамины III. Данные о продуктах восстановления приведены в таблице 5.

| III, R  | Выход % | Т. кип., °С/мм | Молекулярная формула                               | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           |
|---|---------|----------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|
|   |         |                |  |                              |                              | найдено         | вычислено |
| Диметил   | 81,07   | 150—153/6      | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Cl  | 1,0353                       | 1,5088                       | 65,958          | 65,496    |
| Диэтил  | 83      | 157—159,6      | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl  | 1,0151                       | 1,5041                       | 77,046          | 76,252    |
| Тетраметилен  | 74      | 181—185/8      | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl  | 1,0572                       | 1,5235                       | 73,960          | 74,052    |
| Пентаметилен  | 83,5    | 171—173/6      | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Cl  | 1,0589                       | 1,5228                       | 77,433          | 77,150    |
| 3-Оксапентаметилен  | 82      | 178—180/8      | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> ClO | 1,1027                       | 1,5223                       | 74,939          | 74,175    |
|  NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 85,8    | 175—178/2      | C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> Cl  | 1,1110                       | 1,5606                       | 72,0545         | 72,054    |

УФ спектр поглощения основания XVI с R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> снят в спиртовом растворе\*. Спектр ЯМР того же основания снят на спектрометре РЯ-2302; растворитель—пиридин, внутренний этанол—вода, резонансная частота—60 мГц.

*1,2,3,4-Тетрагидрокарбазол-3,4-дикарбоновая кислота XVII.* Смесь 5 г (0,015 моля) соединения XV с R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 7 мл спирта и 16 мл 5 н раствора едкого натра кипятилась с обратным холодильником 6 часов, после чего прибавлена вода, спирт отогнан, оставшийся щелочной раствор прокипячен с углем и отфильтрован. Осадок, выпавший при подкислении фильтрата соляной кислотой, отфильтрован и промыт водой. Получено 3 г (87%) бесцветных кристаллов с т. пл. 141—143°. Найдено %: С 65,30; Н 5,12; N 5,70. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Вычислено %: С 65,86; Н 5,02; N 5,40.

Смесь 3 г (0,011 моля) дикарбоновой кислоты XVII и 0,72 г 5%-ного палладия на угле нагревалась в токе азота при 290° до прекращения выделения газа. Продукт дегидрогенизации и декарбоксилирования извлечен ацетоном и осажден из отфильтрованного раствора водой. Получены светложелтые кристаллы карбазола с т. пл. 246°.

*N-Бензилмид карбазол-3,4-дикарбоновой кислоты XVIII.* Смесь 20 г (0,06 моля) имида XV с R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и 3,67 г 5%-ного палладия на угле нагревалась при 280° в токе азота в течение 10 минут. После охлаждения продукт дегидрирования извлечен ацетоном и раствор прокипячен с углем. Вещество осаждено из отфильтрованного раствора прибавлением воды. Получено 17,6 г (89%) бесцветных кристаллов с т. пл. 282—284°. Найдено %: С 77,27; Н 4,37; N 9,00. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 77,30; Н 4,29; N 8,58.

*Карбазол-3,4-дикарбоновая кислота XIX.* Смесь раствора 20 г (0,06 моля) имида XVIII в 28 мл спирта и 64 мл 5 н водного раствора

\* Спектр снят Л. В Хажакяном, которому авторы выражают благодарность.

Таблица 2

| А н а л и з, % |           |         |           |         |           |         |           | Дийодметилат |           |             | Дихлоргидрат |            |              |
|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|--------------|-----------|-------------|--------------|------------|--------------|
| С              |           | Н       |           | N       |           | Cl      |           | Т. пл., °С   | Анализ, % |             | Т. пл., °С   | Анализ, %  |              |
| найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |              | найдено J | вычислено J |              | найдено Cl | вычислено Cl |
| 63,30          | 63,01     | 9,10    | 9,19      | 12,32   | 12,25     | 15,61   | 15,53     | 175—177      | 49,50     | 49,75       | 252—254      | 23,10      | 23,54        |
| 65,65          | 65,49     | 9,90    | 9,74      | 10,77   | 10,91     | 13,62   | 13,81     | гигроскоп.   | —         | —           | 117—118      | 21,14      | 21,54        |
| 66,31          | 66,01     | 9,34    | 9,03      | 10,92   | 11,00     | 13,62   | 13,90     | 213—214      | 46,80     | 47,16       | 251—252      | 21,37      | 21,67        |
| 67,13          | 67,04     | 9,51    | 9,30      | 10,85   | 10,42     | 13,20   | 13,22     | 223—225      | 45,50     | 45,97       | 286—287      | 20,30      | 20,67        |
| 62,00          | 62,10     | 8,14    | 8,50      | 10,88   | 10,35     | 13,00   | 13,12     | 229—230      | 46,26     | 45,80       | 276—278      | 20,46      | 20,66        |
| 72,49          | 72,72     | 7,40    | 7,27      | 5,62    | 5,65      | 14,75   | 14,34     | 183—184      | 32,42     | 32,60       | 178—179      | 24,88      | 25,00        |

едкого натра кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционная смесь обработана, аналогично опыту омыления амида XV с  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , в дикарбоновую кислоту XVII. Получено 11,2 г (71,6%) бесцветных кристаллов с т. пл. 162—164°. Найдено %: С 66,00; Н 3,80; N 5,80.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Вычислено %: С 65,88; Н 3,52; N 5,49.

*N*-Карбэтоксиметилимид 6-карбэтокси-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-3,4-дикарбоновой кислоты XX. Смесь 65,8 г (0,29 моля) кетонимида XIII с  $R' = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , 55,12 г (0,29 моля) солянокислого *n*-карбокисифенилгидразина, 23,8 мл концентрированной серной кислоты и 280 мл безводного спирта кипятилась с обратным холодильником: 8 часов. Дальнейшая обработка смеси и выделение продукта производились так же, как и при получении замещенных иминов тетрагидрокарбазолдикарбоновой кислоты XV. Получено 65,5 г (73%) бесцветных кристаллов с т. пл. 189—191°. Найдено %: С 63,70; Н 5,50; N 7,48.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ . Вычислено %: С 63,31; Н 5,52; N 7,03.

*1,2,3,4-Тетрагидрокарбазол-3,4,6-трикарбоновая кислота XXI*. Раствор 30 г (0,075 моля) эфира XX и 12,66 г (0,225 моля) едкого кали в 130 мл метанола кипятился с обратным холодильником 6 часов, после чего смесь разбавлена водой и метанол отогнан. Оставшийся щелочной раствор промыт эфиром, прокипячен с углем и, после фильтрования, подкислен соляной кислотой. Выделившееся вещество экстрагировано эфиром, и раствор высушен сернокислым натрием. После удаления большей части растворителя выкристаллизовалась трикарбоновая кислота XXI. Получено 19 г (83,3%) бесцветных кристаллов с т. пл. 222—224°. Найдено %: С 59,65; Н 4,23; N 5,04.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ . Вычислено %: С 59,40; Н 4,29; N 4,62.

*2-(β-Оксизтил)-9-оксиметил-3α,4,5,10c-тетрагидроизоиндолино-(5,4-*b*)индол XXII*. К перемешиваемому раствору 14,32 г (0,376 моля) алюмогидрида лития в 450 мл эфира постепенно прибавлен раствор 50 г

Таблица 3

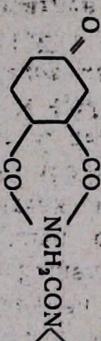
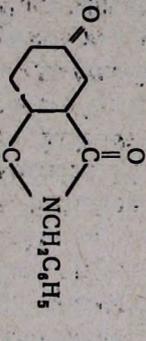
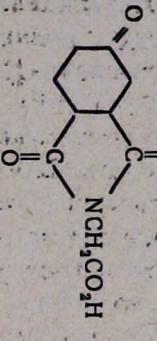
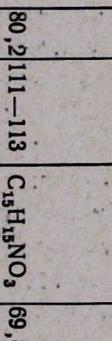
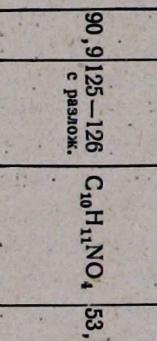
|  | Выход, % | Т. пл., °С         | Молекулярная формула | Анализ, % |           |         |           |         |           | Т. пл., °С           | Молекулярная формула | Фенилгидразон |           |         |           |         |           |
|--|----------|--------------------|----------------------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|----------------------|----------------------|---------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|  |          |                    |                      | С         |           | Н       |           | N       |           |                      |                      | С             |           | Н       |           | N       |           |
|  |          |                    |                      | найдено   | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |                      |                      | найдено       | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| <br>Диметил-<br>Тетраметилден | 88,1     | 182—183            | $C_{12}H_{16}N_2O_4$ | 57,17     | 57,14     | 6,21    | 6,34      | 11,01   | 11,11     | 136—137              | $C_{18}H_{22}N_4O_2$ | 62,98         | 63,18     | 6,57    | 6,43      | 16,73   | 16,43     |
| <br>Дигид-<br>Тетраметилден   | 81,8     | 104—105            | $C_{14}H_{20}N_2O_4$ | 60,40     | 60,00     | 6,90    | 7,14      | 10,35   | 10,00     | 174—176              | $C_{20}H_{26}N_4O_2$ | 64,39         | 64,86     | 7,15    | 7,02      | 15,60   | 15,13     |
| <br>Тетраметилден             | 74,7     | 109—110            | $C_{14}H_{18}N_2O_4$ | 60,10     | 60,43     | 6,75    | 6,47      | 10,47   | 10,43     | 202—203              | $C_{20}H_{14}N_4O_2$ | 65,56         | 65,21     | 6,49    | 6,59      | 15,23   | 15,21     |
| <br>80,2                      | 111—113  | $C_{15}H_{18}NO_2$ | 69,81                | 70,03     | 5,64      | 5,83    | 5,53      | 5,44    | 186—187   | $C_{21}H_{21}N_3O_2$ | 72,38                | 72,62         | 6,45      | 6,05    | 11,80     | 12,10   |           |
| <br>90,9                      | 125—126  | $C_{10}H_{11}NO_4$ | 53,50                | 53,33     | 4,56      | 4,88    | 5,85      | 6,22    | 208—210   | $C_{16}H_{17}N_3O_4$ | 60,65                | 60,95         | 5,90      | 5,39    | 13,21     | 13,33   |           |

Таблица 4

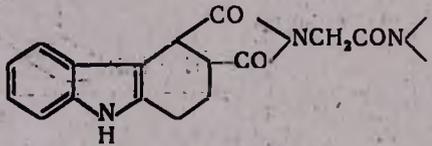
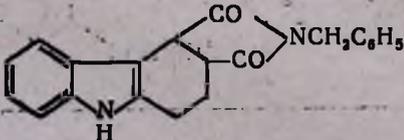
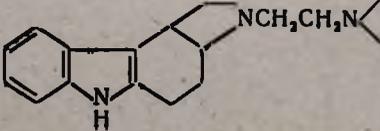
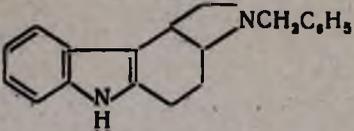
|  | Выход, % | Т. пл., °С           | Молекулярная формула | А н а л и з, % |           |         |           |         |           |
|---|----------|----------------------|----------------------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|   |          |                      |                      | С              |           | Н       |           | N       |           |
|   |          |                      |                      | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| Диметил   | 72,8     | 178—180              | $C_{18}H_{19}N_3O_3$ | 66,90          | 66,46     | 6,28    | 5,84      | 12,60   | 12,92     |
| Диэтил  | 83,3     | 156—157<br>с разлож. | $C_{20}H_{23}N_3O_3$ | 67,62          | 67,98     | 6,76    | 6,51      | 13,26   | 13,66     |
| Тетраметилен  | 76,8     | 225—226              | $C_{20}H_{21}N_3O_3$ | 68,68          | 68,37     | 6,28    | 5,98      | 12,06   | 11,96     |
|  | 67,9     | 199—201              | $C_{21}H_{19}N_2O_2$ | 76,49          | 73,36     | 5,20    | 5,45      | 8,23    | 8,48      |

Таблица 5

|  | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | Анализ, % |           |         |           |         |           | Дийодметилат |           | Дихлоргидрат |            |           |           |
|--|----------|------------|----------------------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|--------------|-----------|--------------|------------|-----------|-----------|
|  |          |            |                      | С         |           | Н       |           | N       |           | Т. пл., °С   | Анализ, % |              | Т. пл., °С | Анализ, % |           |
|  |          |            |                      | найдено   | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |              | найдено   | вычислено    |            | найдено   | вычислено |
| Диметил  | 92,8     | 112—115    | $C_{19}H_{25}N_3$    | 76,40     | 76,32     | 8,62    | 8,83      | 14,64   | 14,84     | 224—226      | 45,00     | 44,97        | —          | —         | —         |
| Диэтил   | 82,2     | 119—121    | $C_{20}H_{29}N_3$    | 77,22     | 77,17     | 9,23    | 9,32      | 13,18   | 13,50     | 208—210      | 43,10     | 42,68        | —          | —         | —         |
| Тетраметилен   | 82,6     | 138—139    | $C_{20}H_{27}N_3$    | 77,32     | 77,67     | 8,38    | 8,73      | 13,12   | 13,59     | гиг роскоп.  | 42,35     | 42,83        | —          | —         | —         |
|  | 90,0     | 108—110    | $C_{21}H_{22}N_3$    | 83,64     | 83,44     | 7,46    | 7,28      | 9,01    | 9,27      | 208—210      | 28,40     | 28,60        | 196—198    | 10,44     | 10,48     |

(0,125 моля) диэфира XX в 250 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась с обратным холодильником 18 часов, после чего была обработана так, как при восстановлении имидоэфира VI в аминоспирт VII. После удаления эфира из просушенного раствора кристаллический остаток был повторно перекристаллизован из эфира (кипячение с углем). Получено 22 г (61,2%) светло-желтых, темнеющих на воздухе кристаллов с т. пл. 136—138°. Найдено %: С 71,13; Н 8,00; N 10,00.  $C_{17}H_{22}O_2N_2$ . Вычислено %: С 71,32; Н 7,69; N 9,79.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 18 I 1968

### ԻԶՈՒՆՆՈՒԹՅՆ ԱՇԱՑՅԱԼՆԵՐ

#### I. ԻԶՈՒՆՆՈՒԹՅՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ

1. Գ. ՌԱՇԽՅԱՆ, Ս. Ե. ՀԱՍՐԱՔՅԱՆ, Կ. Ս. ՂԱՐԱԳՆՈՉՅԱՆ,  
Ա. Ռ. ՄԿԻՏՉՅԱՆ, Ռ. Օ. ՍԵՂՈՎՅԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ՔԱՐԵՎՈՍՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հիպոթենզիվ հատկություններ ունեցող նոր միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզված են իզոինդոլինի շարքի մի քանի նոր դիամիններ: Այդ դիամիններից մի քանիսը պարունակում են տետրահիդրոինդոլինո(5,4-*b*) ինդոլի տետրացիկլիկ նոր սիստեմ:

Ցարմակոլոգիական նախնական փորձարկումը ցույց տվեց, որ ստացված դիամինների դիոդոմեթիլատները ցուցաբերում են հիպոթենզիվ հատկություններ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. E. O'Malley, G. Winkler, L. M. Rice, C. F. Geschickter, J. Am. Pharm. Assoc., 46, 346 (1957); C. H. Grogan, L. M. Rice, Пат. США 2.784.199; C. A., 51, 14822f (1957).
2. B. Willam, F. Rosen, V. P. Bohey, A. C. Shabica, J. Am. Chem. Soc., 79, 3167 (1957).
3. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931), Пат. США 1.967.862, C. A. 28, 5994 (1934).
4. Л. Г. Рашидян, Г. Т. Татевосян, Изв АН Арм. ССР, ХН, 18, 379 (1965).
5. G. E. Ficken, H. France, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1954, 3730; W. Hückel, Müller, Ber., 64, 1981 (1931); G. H. Haggis, G. N. Owen, J. Chem. Soc., 1953, 389.
6. A. P. Gray, D. E. Helmetter, H. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 84, 89 (1962).
7. Каталог Varian, New York, 1963.
8. R. P. Linstead, M. Whalley, J. Chem. Soc., 1954, 3722.
9. M. P. Cava, A. A. Deane, K. Muth, M. J. Mitchell, Org. Syn., 41, J. Wiley, New-York, 93.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.732.51

## ПОЛУЧЕНИЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

## II. О КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЯХ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Л. Е. АКОПЯН, М. С. ЕГИКЯН, К. О. ШАРБАТЯН и А. К. ЗИЯТДИНОВА

Показана целесообразность применения безводного бутирата марганца в качестве катализатора процесса окисления масляного альдегида в масляную кислоту.

Изучено влияние искусственных примесей, как например, акролеина и кротонного альдегида, а также количества отбираемой при ректификации первой фракции на качественные показатели масляной кислоты.

Показана возможность ректификации оксидата без применения вакуума.

Ранее [1] было показано, что только использование качественного и осушенного масляного альдегида, с последующей ректификацией оксидата при атмосферном давлении, обеспечивает получение достаточно чистой масляной кислоты с удовлетворительным выходом.

Потери масляной кислоты при ректификации значительно увеличиваются, если в оксидате содержится некоторое количество воды что является результатом образования азеотропных смесей. В производстве масляной кислоты вода в систему вносится также с катализатором—водно-маслянокислым раствором бутирата марганца. Поэтому представляло определенный интерес установление возможности применения безводного бутирата марганца в качестве катализатора при окислении масляного альдегида. Изучение процесса окисления в присутствии безводного катализатора—3+5%-ного бутирата марганца—показало, что скорость окисления при этом не изменяется.

С целью уточнения полученных ранее данных был проведен ряд опытов по получению масляной кислоты на основе осушенного масляного альдегида с содержанием влаги не более 0,5—0,7%. Исходный масляный альдегид был получен окислением бутанола.

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что применение 98—99%-ного масляного альдегида позволяет получить масляную кислоту—ректификат с концентрацией выше 99%, с бромным числом 0,01 г брома/100 г кислоты и пробой с перманганатом калия не более 10 мл. Остальные показатели также укладываются в пределы допустимых.

Ректификация оксидата в производстве осуществляется в вакууме (ост. давл. 40—200 мм рт. ст.). Однако наши опыты показали,

что ректификация оксидата при атмосферном давлении дает более четкое разделение, дистилляты оказываются совершенно бесцветными, не наблюдается никакого разложения или осмоления, а качественные показатели основной фракции, как правило, всегда более высокие, чем основной фракции, полученной при вакуумной перегонке. Поэтому все опыты по ректификации оксидата проводились без применения вакуума.

Таблица 1

## Характеристика масляной кислоты—ректификата

| Выход фракции, % |                 | Показатели масляной кислоты |                     |                            |                                      |                      |               |                           |                            |  |
|------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------|---------------|---------------------------|----------------------------|--|
| I                | II (ректификат) | внешний вид                 | содержание м. к., % | уд. вес, г/см <sup>3</sup> | бромное число, г брома/100 г кислоты | содержание альдегида | проба с водой | проба с КМnO <sub>4</sub> | температура застывания, °С | количество отгона в интервале 158—165°C, % |
| 15               | 72              | бесцветная жидкость         | 99,68               | 0,957                      | 0,01                                 | Отсутствует          | Прозрачная    | 3                         | -5,9                       | 94,0                                       |
| 12               | 74              |                             | 99,13               | 0,956                      | 0,01                                 |                      |               | 1                         | -7,0                       | 94,0                                       |
| 11               | 74              |                             | 99,17               | 0,956                      | 0,01                                 |                      |               | 10                        | -6,6                       | 94,0                                       |
| 12               | 75              |                             | 99,41               | 0,957                      | 0,01                                 |                      |               | 3                         | -5,8                       | 93,8                                       |
| 12               | 76              |                             | 99,21               | 0,956                      | 0,01                                 |                      |               | 8                         | -6,8                       | 94,0                                       |
| 12               | 75              |                             | 99,25               | 0,956                      | 0,01                                 |                      |               | 1                         | -6,5                       | 94,0                                       |

Ректификация проводилась на насадочной лабораторной колонке диаметром 22 мм, с высотой насадки 1300 мм, соответствующей 21 теоретической тарелке. Первая фракция отбиралась в температурном интервале от 66 до 156—157° при флегмовом числе 4÷5. Средняя фракция—чистая масляная кислота—отбиралась в пределах от 156 до 158° при флегмовом числе 2+3 (приведенные температуры соответствуют давлению 650 мм рт. ст.).

Ректификации подвергался оксидат следующего состава (%): масляной кислоты 97,040, пропионовой кислоты 1,060, уксусной кислоты 0,330, ацетилацетона 0,760, бутилбутирата 0,120, пропилбутирата 0,310, этилбутирата 0,130, кротонового альдегида 0,020, *n*-пропилового спирта 0,160, масляного альдегида 0,020, винилацетата 0,002, ацетона 0,003 и метилацетата 0,030.

Определение состава сырца проводилось на стандартном лабораторном хроматографе ХЛ-4, на четырехметровой колонке, заполненной термонзоляционным диатомитовым кирпичем фракции 0,25—0,50 мм, пропитанным полиэтиленгликольадипинатом в количестве 26% от веса твердого носителя. Масляная кислота анализировалась химически и на хроматографе. Хроматограмма ректификата показывает высокую чистоту получаемого продукта.

Основные потери масляной кислоты при ректификации имеют место с первой фракцией, в которой ее содержание доходит до 80—85%. Поэтому важное значение приобретает уменьшение количества отбора I фракции.

С целью определения влияния количества отбираемой первой фракции от загружаемого сырца на качественные показатели масляной кислоты проведено 6 опытов, в которых отбор I фракции изменялся в пределах от 5 до 20% (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что увеличение отбора I фракции приводит к улучшению качественных показателей масляной кислоты и при отборе 20% первой фракции от исходного сырца получаемый ректификат приближается к химически чистому продукту. Однако с увеличением количества отбираемой I фракции, уменьшается выход основного продукта. Поэтому целесообразно отбирать I фракцию в количестве 10—12%, что позволяет получить и удовлетворительный по качеству ректификат и уменьшить потери при ректификации.

Таблица 2  
Зависимость качественных показателей масляной кислоты от количества отбираемой при ректификации I фракции

| Количество I фракции, % | Выход II фракции, % | Внешний вид масляной кислоты       | Концентрация, % | Удельный вес, г/см <sup>3</sup> | Бромное число, г брома/100 г кислоты | Содержание альдегида | Проба с водой | Проба с КМпО <sub>4</sub> , мл | Температура застывания, °С | Количество отгона в пределах 158—165°C, % |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------|---|
| 5,0                     | 87,0                | Цвет—сломенно-желтый<br>Бесцветный | 99,12           | 0,957                           | 0,03                                 | Отсутствие           | Прозрачная    | 4                              | -6,6                       | 93  |
| 7,0                     | 81,0                |                                    | 99,31           | 0,955                           | 0,03                                 |                      |               | 1                              | -7,4                       | 94  |
| 10,0                    | 72,5                |                                    | 99,10           | 0,955                           | 0,02                                 |                      |               | 2                              | -6,6                       | 94  |
| 12,0                    | 65,5                |                                    | 99,15           | 0,956                           | 0,01                                 |                      |               | 1                              | -6,5                       | 94  |
| 15,0                    | 74,6                |                                    | 99,56           | 0,956                           | 0,01                                 |                      |               | 2                              | -6,6                       | 95  |
| 20,0                    | 68,0                |                                    | 99,94           | 0,956                           | 0,01                                 |                      |               | 2                              | -7,0                       | 95  |

Один из основных показателей технической масляной кислоты—бромное число—ухудшается вследствие наличия в ней небольших количеств непредельных кислот, например, акриловой и кротоновой.

Таким образом, как с точки зрения выхода, так и качественных показателей масляной кислоты важным фактором является степень осушки и чистота исходного масляного альдегида.

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 25 V 1967

### ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

#### III. ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ՈՐԱԿԱԿԱՆ ՑՈՒՑԱՆԻՇՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ծ. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ԵԳԻԿՅԱՆ, Կ. Հ. ՇԱՐԲԱԹՅԱՆ ԵՎ Ա. Կ. ՉԻՅԱԹՅԻՆՈՎԱ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցույց է տրված, որ կարագաթթվական ալդեհիդի օքսիդացումով ստացվող օքսիդատը նպատակահարմար է թորել մթնոլորտային ճնշման պայմաններում:

Ստացվող պրոպուլգուրի ելքը և նրա որակը կարելի է բարձրացնել օքսիդացման պրոցեսում անշուր կատալիզատոր օգտագործելով և թորման պրոցեսում որոշակի բանակով գլխային ֆրակցիա անջատելով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Егикян, А. Е. Акоюн, Арм. хим. жур., 20, 401 (1967).
2. А. Е. Акоюн, М. Г. Егикян, Т. Н. Дорокина, Там же, в печати [21, ([1968])].

## СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

### III. АЭРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

В. К. БОЯДЖЯН, А. Е. АКОПЯН и В. К. ЕРИЦЯН

Определены оптимальные условия псевдооживления цинкацетатного катализатора при синтезе винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты. Показано, что критическая скорость псевдооживления определяется грануляционным составом носителя катализатора—активированного угля и мало зависит от содержания ацетата цинка в катализаторе.

При псевдооживлении слоя происходит сепарация катализатора по высоте контактного аппарата по размерам частиц. Определены условия витания катализаторных частиц и перепад давления в зависимости от размеров частиц катализатора и содержания ацетата цинка в нем.

Конверсия ацетилен и уксусной кислоты при парофазном синтезе винилацетата и производительность катализатора, как было показано в предыдущих сообщениях, в значительной степени зависят от продолжительности контакта между парогазовой и твердой фазами [1].

Продолжительность контактирования, безусловно, можно регулировать либо изменением высоты слоя катализатора в реакторе, либо изменением объемной скорости парогазовой смеси. Однако изменение этих параметров лимитируется следующими условиями:

1. Катализатор более эффективно работает при определенном соотношении высоты неподвижного слоя катализатора к диаметру контактного аппарата 2÷3. Увеличение этого соотношения, вследствие поршнеобразования в реакторе приводит к снижению эффективности контакта между парогазовой и твердой фазами.

2. Сопротивлением в системе, которое не должно превышать 350 мм рт. ст.

3. Уносом микродисперсных частиц катализатора контактными газами, что зависит как от грануляционного состава и механической устойчивости катализатора, так и от объемной скорости парогазовой смеси.

4. Условиями псевдооживления катализатора, которые зависят от марки и размеров частиц активированного угля, способа его пропитки водным раствором ацетата цинка, сушки катализатора и, наконец, от содержания ацетата цинка в нем.

На основании результатов многочисленных опытов нами было установлено, что наименее эффективными носителями ацетата цинка являются активированные угли марок АР-3д и АГ-3д с грануляционными составами 0,10—0,25 мм и 0,25—0,5 мм. Поэтому при теоретических расчетах и практическом определении условий псевдооживления были применены цинкацетатные катализаторы, полученные пропиткой указанных марок активированных углей.

Катализаторы были изготовлены двумя способами—пропиткой угля водным раствором ацетата цинка и сушкой полученного катализатора в стационарном и псевдооживленном подвижном слоях [2].

*Критическая скорость псевдооживления катализаторов.* Критическая скорость потока парогазовой смеси, при которой частицы неподвижного слоя катализатора переходят во взвешенное состояние, определялась уравнениями (4) и (2):

$$W_{кр} = \frac{Re_{кр} \nu_c}{d}, \quad (1)$$

где:

$$Re = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}}; \quad (2)$$

$$Ar = \frac{d^3 (\rho - \rho_c) g}{\nu_c^2 \rho_c}, \quad (3)$$

$d$  — диаметр частиц, м;  $\rho$  и  $\rho_c$  — плотность частиц и среды, кг/м<sup>3</sup>;  $\nu_c$  — кинематическая вязкость среды, м<sup>2</sup>/сек.

Так как плотность среды незначительна по сравнению с плотностью частиц, то можно принять, что

$$Ar = \frac{d^3 \rho g}{\nu_c^2 \rho_c}. \quad (4)$$

Кинематический коэффициент вязкости определяется отношением:

$$\nu = \frac{\mu_{ср}}{\rho_c}, \quad (5)$$

где:  $\mu_{ср} = 1,24 \cdot 10^{-6}$  кг·сек/м<sup>2</sup>,  $\rho = 1150$  кг/м<sup>3</sup>,  $\nu_c = 9,8 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/сек,  $\rho_{ср} = 1,23$  кг/м<sup>3</sup> для смеси ацетилена и уксусной кислоты при 200°.

Уравнение кинетической скорости при подставлении соответствующих значений из уравнений (5), (4) и (2) в уравнение (1) принимает вид:

$$W_{кр} = \frac{d^2 \rho g}{\mu_{ср}} \cdot \frac{1}{1400 + 5,22 \sqrt{\frac{d^3 \rho_{ср} g}{\mu_{ср}^2}}}. \quad (6)$$

Исходя из приведенных данных и при помощи уравнения (6), рассчитаны критические скорости псевдооживления катализатора в зависимости от диаметра его частиц.

Результаты этих расчетов, которые удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, изображены в виде графика (рис. 1).

Как видно из приведенных данных, критическая скорость псевдооживления в основном определяется грануляционным составом катализатора, т. е. размерами его частиц и сравнительно мало зависит от содержания ацетата цинка в катализаторе, т. е. удельного веса.

При использовании катализаторов с размерами частиц 0,1—0,25 и 0,25—0,50 мм критическая скорость парогазовой смеси для псевдооживления катализатора составляет соответственно не менее 4,5 и 14,0 см/сек. Для устойчивого режима псевдооживления скорость должна превышать критическое значение в 1,5—2,0 раза.

При выборе скоростей парогазовой смеси, исходя из средних размеров частиц катализатора, не исключается возможность осаждения более крупных частиц на сетке реактора. В таком случае процесс синтеза винилацетата частично будет осуществляться в стационарном слое катализатора.

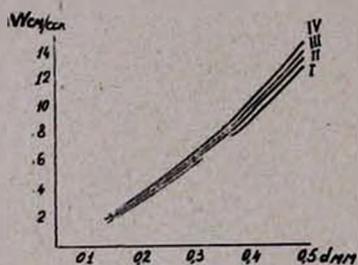


Рис. 1. Зависимость скорости начала псевдооживления от диаметра частиц катализатора и содержания в нем ацетата цинка: I—25; II—30; III—35; IV—40%.

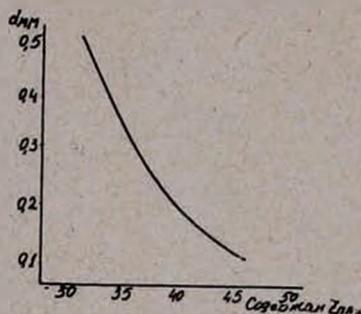


Рис. 2. Зависимость содержания ацетата цинка от фракционного состава катализатора.

Результаты ситового анализа проб, отбираемых из различных высот реактора, показали, что при критической скорости псевдооживления действительно имеет место сепарация катализатора по размерам частиц. Содержание мелких частиц увеличивается по высоте реактора. Одновременно изменяется также содержание ацетата цинка по фракциям катализатора, изготовленного пропиткой активированного угля и сушкой катализатора в стационарных условиях, что видно по данным графика (рис. 2).

Эти данные показывают, что с увеличением дисперсности фракций катализатора содержание ацетата цинка в нем увеличивается. Следовательно, при критической скорости псевдооживления по высоте реактора отдельные зоны отличаются между собой не только грануляционными составами, но и содержанием ацетата цинка в катализаторе.

Таким образом, реальная скорость парогазовой смеси, обеспечивающая устойчивый режим „кипения“ катализатора, устраняющая его сепарацию по высоте реактора при грануляционном составе исходного активированного угля 0,1—0,25 мм и при 200° процесса, должна быть не менее 6—7 см/сек.

Дальнейшее увеличение объемной скорости парогазовой смеси приводит к увеличению уноса катализатора.

**Скорость витания частиц.** Скорость начала уноса частиц из „кипящего“ слоя катализатора можно определить уравнениями (7) и (8):

$$W_b = \frac{Re_b \gamma}{d}, \quad (7)$$

где:

$$Re_b = \frac{Ar}{18 + 0,61 \sqrt{Ar}}. \quad (8)$$

Подставляя значения соответствующих величин, находим зависимость скорости начала витания от размеров частиц катализатора. Полученные данные изображены в виде графика (рис. 3).

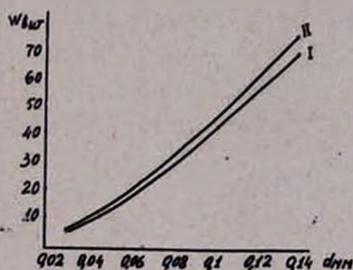


Рис. 3. Зависимость скорости начала витания от диаметра частиц катализатора и содержания в нем ацетата цинка: I—25, II—30%.

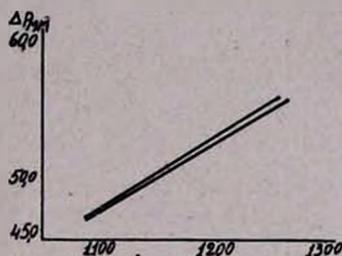


Рис. 4. Зависимость перепада давления в псевдооживленном слое от содержания ацетата цинка и грануляционного состава катализатора.

Согласно полученным теоретическим результатам, при использовании катализатора с грануляционным составом 0,1—0,25 мм и скорости парогазовой смеси 6—7 см/сек, обеспечивающей устойчивый режим псевдооживления катализатора, не должен наблюдаться унос катализаторных частиц. Наблюдаемый же на практике, небольшой унос катализаторной пыли (5—7% от исходного количества в течение 30 дней) является в основном результатом истирания катализатора при его непрерывном перемешивании. Прямым доказательством этого является грануляционный состав уловленной из контактных газов катализаторной пыли, более тонко дисперсной, чем исходный катализатор.

Следует учесть, что имеет место также унос газом незначительного количества более крупных частиц с поверхности псевдооживленного слоя, чем соответствует теоретическому расчету.

Это происходит вследствие того, что отдельные газовые пузыри, поднимающиеся сквозь катализатор, иногда приобретают скорость, в несколько раз превышающую скорость общего газового потока. Для того, чтобы уменьшить возможность уноса крупных частиц требуется некоторая минимальная высота над слоем катализатора.

**Перепад давления.** Перепад давления парогазовой смеси в „кипящем“ слое катализатора определяется уравнением:

$$\Delta P = (\rho - \rho_c) g (1 - \varepsilon) h_0,$$

где  $h_0$  — высота неподвижного слоя,  $\varepsilon$  — прозрачность неподвижного слоя, в данном случае 0,4.

Так как  $\rho_c < \rho$ , то уравнение принимает вид

$$\Delta P = \rho g (1 - \varepsilon) h_0 \quad \text{или} \quad \Delta P = \gamma (1 - \varepsilon) h_0 \frac{1}{13,6}.$$

Экспериментальная зависимость перепада давления от содержания ацетата цинка в катализаторе при постоянстве  $\varepsilon$  и  $h_0$  изображена в виде графика (рис. 4).

Приведенные данные показывают, что перепад давления в „кипящем“ слое катализатора увеличивается с увеличением содержания ацетата цинка в нем, что является результатом увеличения удельного веса катализатора соответственно, от 1090 кг/м<sup>3</sup> до 1260 кг/м<sup>3</sup> и практически не зависит от размеров частиц.

Ереванский отдел научно-исследовательского  
института полимеризационных пластмасс

Поступило 3 VI 1967

## ՎԻՆԻԱՑԵՏԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

### III. ՊՐՈՑԵՍՈՒ ԱՆՐՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐՆԵՐԸ

Վ. Կ. ԲՈՅԴՋՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱՎՈՐՅԱՆ ԵՎ Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Որոշված են ացետիլենից և քացախաթթվից վինիլացետատի ստացման կատալիզատորի «եռման» պրոցեսի աերոդինամիկական պարամետրները:

Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի մասնիկների «եռման», ինչպես նաև «սավառնման» միևնույն արագությունները հիմնականում կախված են կատալիզատորի մասնիկների չափերից և քիչ կախում ունեն կատալիզատորում ցինկացետատի պարունակությունից:

Փորձնական տվյալներով հաստատվել է, որ «եռացող» շերտում տեղի է ունենում կատալիզատորի մասնիկների զատում՝ ըստ նրանց չափսերի, կոնտակտային ապարատի բարձրությամբ:

Հաստատվել է նաև, որ «եռացող» շերտում ճնշման անկումը հիմնականում կախված է կատալիզատորում ցինկի ացետատի պարունակությունից և գործնականորեն կախված չէ մասնիկների չափսերից:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Бадзлян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967). А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, Арм. хим. ж., 21, 622 (1968).
2. В. Д. Горошко, Р. Б. Розенбаум, О. М. Тодес, Изв. вузов „Нефть и газ“ № 1, 125 (1958).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНХЛОРОФСИТА  
 С ХЛОРОПРЕНОМ

А. А. ГЕВОРКЯН и А. А. МАНУКЯН

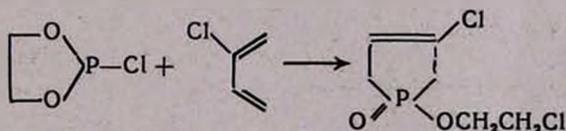
Реакция хлорфосфитов и хлорфосфинов с диеновыми углеводородами [1, 2] в настоящее время интенсивно изучается. Это вызвано как легкостью получения пятичленных гетероциклических соединений с атомом фосфора в цикле, так и биологической активностью, обнаруженной у некоторых их производных [3].

Интересно, что реакция таких доступных хлорфосфитов, как этиленхлорфосфит и пирокатехинхлорфосфит, широко изученная на примерах многих диеновых систем, в том числе и малодоступных, до сих пор не исследована с хлоропреном.

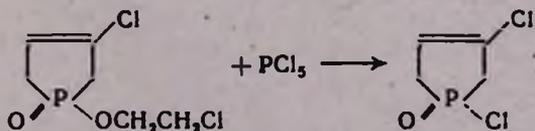
Нам показалось интересным изучить эту реакцию.

Нагревание компонентов в условиях, описанных в литературе [4], показало, что реакция приводит почти только к образованию полимера, в то время как анологичная реакция хлоропрена с пропиленхлорфосфитом дает хороший выход мономерного продукта [4].

Наши исследования показали, что мономерный продукт можно получить и при реакции хлоропрена с этиленхлорфосфитом, если проводить реакцию в присутствии гидрохинона:



Данные ИК-спектра и ЯМР показывают, что строение полученного соединения сходно со строением аддукта, полученного из этиленхлорфосфита и бутадиена-1,3 [5]. Он легко реагирует с пятихлористым фосфором с образованием продукта замещения хлорэтоксигруппы на хлор по схеме:



Полученный хлорангидрид устойчив и способен вступать в различные реакции по связи P—Cl. В частности он реагирует с аминами, а также легко поликонденсируется с ацетатами переходных металлов.

Интересно отметить, что в описанных условиях 2,3-дихлорбутандиен-1,3 с этиленхлорфосфитом дает только сополимер с высоким выходом.

Полимерные продукты нами не исследовались.

### Экспериментальная часть

*1-(β-Хлорэтокси)-3-хлор-3-фосфолен-1-оксид.* Смесь 63 г (0,5 моля) этиленхлорфосфита, 44 г (0,5 моля) свежеперегнанного и стабилизированного хлоропрена и 3 г хлористого цинка нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 30 часов. После распаивания ампулы содержимое подвергли разгонке. Выделили 11,5 г этиленхлорфосфита и 33 г (37,5%) вещества с т. кип. 168°/1 мм,  $d_4^{20}$  1,4033,  $n_D^{20}$  1,5125.  $M_{RD}$  найдено 46,48, вычислено 46,71. Найдено %: С 33,82, Н 4,60, Р 14,68.  $C_6H_5Cl_2O_2P$ . Вычислено %: С 33,48, Н 4,16, Р 14,41.

ИК-спектр:  $\nu_{C-C}$  1630  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-P}$  1288  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1252  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P-O-C}$  1032  $cm^{-1}$

*Окись 1,3-дихлор-3-фосфолена.* К 10 г (0,046 моля) 1-(β-хлорэтокси)-3-хлор-3-фосфоленоксида-1 добавили 10 г (0,046 моля) пятихлористого фосфора и нагревали с обратным холодильником при температуре 80—90° в течение трех часов. Разгонкой реакционной смеси выделили 3,8 г (48,7%) вещества с т. кип. 140—143°/13 мм;  $d_4^{20}$  1,4700,  $n_D^{20}$  1,5405,  $M_{RD}$  найдено 36,47, вычислено 36,17. Найдено %: С 27,80, Н 3,42, Р 17,30.  $C_4H_5Cl_2OP$ . Вычислено %: С 28,02, Н 2,92, Р 18,12.

*Анирид*, т. пл. 136° (из воды). Найдено %: N 6,19.  $C_{10}H_{11}ClNOP$ . Вычислено %: N 6,16.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 10 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. *W. B. Mack Cormack*, патент США, 2,663,737; С. А. 49, 760 (1955).
2. *Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская*, „Химия и применение фосфорорганических соединений“, АН СССР, Москва, 1962 г., стр. 153.
3. *А. О. Визель, М. А. Зверева, К. М. Ивановская, И. А. Студенцова, В. Г. Дунаев, М. Г. Берим*, ДАН СССР, 160, 826 (1963).
4. *Н. А. Разумова, А. А. Петров*, ЖОХ, 31, 3144 (1961).
5. *Н. А. Разумова, А. А. Петров*, ЖОХ, 33, 783 (1963).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.24+546.683

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
 ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Изучены возможности экстракционно-фотометрического определения микроколичеств таллия (III) красителями: (1) тиазинового ряда (диметил- и триметилтионином (2)), оксазиновым красителем—аминонафтодиэтиламинофеноксазин сульфатом, а также (3) трифенилметановым красителем—фуксином.

Из испытанных органических растворителей в качестве эксграна для хлоридного комплекса таллия (III) с диметилтионином наиболее пригодной оказалась смесь дихлорэтан—трихлорэтилен (3:1).

Максимум светопоглощения экстракта ассоциата наблюдается в области спектра 645 нм. Оптимальная кислотность водной фазы 0,1—1,0 н HCl. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0,1—2,0 мкг таллия в 1 мл экстракта. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения равен  $7,3 \cdot 10^4$ . Окраска экстракта устойчива в течение 10 часов. Методом сдвига равновесия, а также препаративным методом установлено, что в экстрагируемом соединении отношение катиона красителя, к аниону  $TiCl_4^-$  равно 1:1.

Соответствующее соединение хлоридного комплекса таллия (III) с триметилтионином количественно извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтан—трихлорэтилен (1:1). Максимум светопоглощения отмечается при 660 нм. Оптимальная кислотность 0,01—1,0 н HCl. Подчиняемость закону Бугера—Ламберта—Бера имеет место в интервале концентрации 0,5—5,0 мкг в 1 мл экстракта. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения равен  $10,2 \cdot 10^4$ . Окраска устойчива в течение 10 часов. Состав образующегося соединения был установлен тремя независимыми методами. Показано, что отношение  $TiCl_4^-$  краситель равно 1:1.

Хлористый комплекс таллия (III) хорошо экстрагируется в соединении с катионом вышеупомянутого оксазинового красителя смесью дихлорэтан—трихлорэтилен (1:1). Максимум светопоглощения экстракта соответствующего ассоциата наблюдается при длине волны 650 нм. Оптимальная кислотность водной фазы pH 3—0,5 н HCl. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается при концентрации 0,2—3,5 мкг-мл. Молярный коэффициент светопоглощения

равен  $7 \cdot 10^4$ . Окраска экстракта устойчива в течение 18 часов. Тремя различными методами установлено, что отношение комплексного аниона  $TiCl_4^-$  к катиону красителя в полученном соединении равно 1:1.

При исследовании взаимодействия аниона  $TiCl_4^-$  с фуксином в качестве экстрагента был использован бутилацетат. Оптимальная кислотность водной фазы pH 1—3. Кривая светопоглощения бутилацетатного экстракта полученного ассоциата имеет резко выраженный максимум при 555 н.м. Прямая пропорциональность между концентрацией и величиной оптической плотности наблюдается в пределах 0,5—5,0 мкг/мл. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения равно  $9 \cdot 10^4$ . Окраска экстракта устойчива в течение 10 часов. Методом изомолярных серий установлено, что максимум оптической плотности получается при соотношении  $TiCl_4^-$  к катиону фуксина 1:1.

В условиях образования комплекса таллия (III) с вышеперечисленными красителями изучено также поведение некоторых сопутствующих ионов. Полученные результаты использованы для разработки соответствующих экстракционно-фотометрических методов определения микроколичеств таллия.

В. М. ТАРАЯН  
Е. Н. ОВСЕПЯН  
В. Ж. АРЦРУНИ

Ереванский государственный  
университет

Поступило 10 VII 1968

Ըճգիւծուիւր և ֆիզիկական բիւրիւ

4. Ց. Հովհաննիսյան, Ց. Գ. Մկրտչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Էթիլ- և պրոպիլամիններէ արգիւակազ ազդեցութիւնը  $2H_2 + O_2$  խառնուրդի այրման արագութեան վրայ:  $H + C_2H_5NH_2$ ,  $H + n-C_3H_7NH_2$  սեպտիմետրի արագութեան հաստատունները . . . . . 737

2. 2. Չալիկյան, Ռ. Մ. Հակոբյան, Ն. Մ. Բեյլիբյան — Էմուլզատորի ազդեցութիւնը պիւրուլֆատ + արիէթանոլամին սեպտիմետրի կէնտետրիկայի վրայ: II. . . . . 743

2. 2. Չալիկյան, Ջ. 2. Ճշմարիտյան, Մ. Ս. Չաբանյան, Ն. Մ. Բեյլիբյան — Օզի ներկայութեամբ պիւրուլֆատ—արիէթանոլամին սիստեմով ջրային էմուլսիայում վիշիւլացեալ ալոլիմերման հարուցումը . . . . . 748

Ա. Վ. Մուշեղյան, Յ. Ս. Գիւնայան, Թ. Գ. Կարապետյան — Ջրածնային կապի ազդեցութիւնը մի քանի երբորդային վիշիւլէթիւկայաբերնոլներէ պոլիմերման սեպտիմետրի արագութեան վրայ . . . . . 753

Ս. Է. Երզնկայան, Կ. Ա. Կոստանյան —  $Li_2O-RO-SiO_2$ -սիստեմի ապակիներէ էլեկտրահաղորդականութիւնը հալած վիճակում . . . . . 759

Օրգանական բիւրիւ

Մ. Գ. Չալիկյան, Յ. Ա. Բուրիբայան, Մ. Ց. Դանդայան — 1,3-Դիքլոր-6-ֆենիլհէքսեն-2-ի փոխազդեցութիւնը ալկիլմատոնաթթուների էսթերների հետ և ստացված նյութերի փոխարկումները . . . . . 767

2. Ա. Հարոյան, 2. Ս. Ազարյան — Գուլանիդինի ածանցյալների սինթէզ . . . . . 771

Ս. Գ. Ազարյան, Լ. Ա. Ներսիսյան — 1-Մեթիլ-3,4-զինիդրոզինոլինի մեթիլային խմբի ազդեցութեան մասին: III. Ակրոլինի միացում 3,4-զինիդրոզինոլինային շարքի ենամիններին . . . . . 779

Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Լ. Ջ. Ղազարյան, Ռ. 2. Ալեքսանյան, Ս. Ս. Վասիլյան — Հետազոտութիւններ պ-ալիզօքսիբենզոյական թթուների ածանցյալների բնագավառում: XXV. 3,4-Դիալիզօքսիբենզոյական թթուների մի քանի հետազոտիչիկ տեղակալված ամիդներ և համապատասխան ամիններ . . . . . 783 ✓

Ժ. Գ. Հակոբյան, Ա. Գ. Թերզյան, Գ. Ց. Թաղևոսյան — Ինզուլի ածանցյալներ: XXI. ա-Ալկիլ-β-(2-մեթիլ-5-կարբօքսիբենզոլիլ-3)պրօպիոնաթթուների զինիդրօզիններ և զի-(ֆենիլպիլպերազիններ) . . . . . 787

Լ. Գ. Ռաշիդյան, Ս. Ն. Հասրաբյան, Կ. Ս. Ղարաբոյոյան, Ա. Ռ. Մկրտչյան, Ռ. Օ. Սեդրակյան, Գ. Ց. Թաղևոսյան — Իզոինզոլինի ածանցյալներ: I. Իզոինզոլինի շարքի մի քանի զինամիններ սինթէզ . . . . . 793

Քիմիական սեխնուրգիա

2. Ե. Հակոբյան, Մ. Ս. Եղիկյան, Կ. 2. Շարբաբյան, Ա. Կ. Ջիպարիցովա — Կարապթթի ստացումը: III. Կարապթթի որակական ցուցանիշների մասին . . . . . 808

Վ. Կ. Բոյաջյան, 2. Ե. Հակոբյան, Վ. Կ. Երիցյան — Վիշիւլացեալ ալոլիմերմալ կատալիզատորի շեռացող շերտում: III. Գրոցեսի աերոզինամիկական պարամետրները . . . . . 812

Կարն հաղորդումներ

Ա. 2. Գուրգոյան, Ա. Ա. Մանուկյան — Էթիլենքլորֆոսֆիտի սեպտիմետրի արագութեան վրայ . . . . . 817

Նամակներ խմբագրութեանը

Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Վ. Ժ. Արծրունի — Քալիումի օրոշման նոր, էկստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ մեթոդներ . . . . . 819

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкръян, А. Б. Налбандян</i> — Ингибирующее действие этили-<br>пропиламинол на скорость горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Константы скорости<br>реакций $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , $\text{H} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . . . . . | 737 |
| <i>О. А. Чалтыкян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян</i> — Влияние эмульгатора на<br>кинетику реакции персульфат + триэтанолламин. II. . . . .  | 743 |
| <i>О. А. Чалтыкян, Дж. Г. Чшмаритян, М. С. Чобанян, Н. М. Бейлерян</i> — Ини-<br>цирование полимеризации винилацетата в водных эмульсиях системой<br>персульфат — триэтанолламин при доступе воздуха . . . . .   | 748 |
| <i>А. В. Мушгян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Каралетян</i> — Влияние водородной связи<br>на скорость полимеризации некоторых третичных винилэтинилкарби-<br>олов . . . . .   | 753 |
| <i>Е. А. Еранкян, К. А. Костанян</i> — Электропроводность стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$<br>в расплавленном состоянии . . . . .   | 759 |

## Органическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>М. Г. Залинян, Ю. А. Буниатян, М. Т. Дангян</i> — Взаимодействие 1,3-дихлор-<br>-5-фенилгексена-2 с алкилмалоновыми эфирами и превращения получен-<br>ных продуктов . . . . .   | 767 |
| <i>А. А. Ароян, А. С. Азарян</i> — Синтез производных гуанидина . . . . .  | 771 |
| <i>С. Г. Агбллян, Л. А. Нерсисян</i> — Об активности метильной группы 1-метил-3,4-<br>дигидроизохинолина. III. Присоединение акролеина к енаминам 3,4-диги-<br>дроизохинолинового ряда . . . . .   | 779 |
| <i>А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Л. Э. Казарян, Р. А. Александян, С. С. Васи-<br/>льян</i> — Исследования в области синтеза производных <i>п</i> -алкоксибензойных<br>кислот. XXV. Некоторые гетероциклически замещенные амиды 3,4-диал-<br>кокси-бензойных кислот и соответствующие амины . . . . . | 783 |
| <i>Ж. Г. Акопян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XXII. Ди-<br>гидразиды и ди-(фенилпиперазиды) $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(2-метил-5-карбоксиндолил-<br>-3) пропионовых кислот . . . . .  | 787 |
| <i>Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян, Р. О. Сед-<br/>ракян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные изондолина. I. Синтез некото-<br>рых диаминов изондолинового ряда . . . . .   | 793 |

## Химическая технология

|  |     |
|--|-----|
| <i>А. Е. Акопян, М. С. Егикян, К. О. Шарбатян, А. К. Зиятдинова</i> — Получение<br>масляной кислоты. III. О качественных показателях масляной кислоты . . . . .          | 808 |
| <i>В. К. Бояджян, А. Е. Акопян, В. К. Ерицян</i> — Синтез винилацетата в псевдо-<br>ожигенном слое катализатора. III. Аэродинамические параметры про-<br>цесса . . . . . | 812 |

## Краткие сообщения

|  |     |
|--|-----|
| <i>А. А. Геворкян, А. А. Манукян</i> — Взаимодействие этиленхлорфосфита с хло-<br>ропропеном . . . . . | 817 |
|--|-----|

## Письма в редакцию

|  |     |
|--|-----|
| <i>В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни</i> — Новые экстракционно-фото-<br>метрические методы определения таллия . . . . . | 819 |
|--|-----|

