

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչույան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Յ. Քաղնոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Յ. Վ. Փրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, 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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34+546.16+546.45+666.112.2

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ,  
 АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ФТОРИДАМИ,  
 В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ЧАСТОТ

А. А. МАРГАРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии,  
 Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 18 III 1968

Обнаружено, что характерные полосы поглощения редкоземельных ионов, наблюдаемые в кислородсодержащих стеклах, сохраняются и во фторбериллатных стеклах. Расщепления термов в указанных стеклах отличны. Все наблюдаемые полосы поглощения являются запрещенными, так как термы происходят из  $f^n$  конфигурации. Во фторбериллатных стеклах имеет место высокая симметрия фторидных полиэдров, в отличие от силикатных стекол.

Рис. 4, библиограф. ссылок 20.

В связи с созданием оптических квантовых генераторов (ОКГ) особый интерес представляют фторбериллатные стекла. Они являются новыми и совершенно не исследованными оптическими средами в этой области. Интересными являются изменения спектров поглощения и люминесценции при переходе от кислородсодержащих стекол ко фторбериллатным.

Во фторбериллатных стеклах ионы активатора находятся в ослабленной модели стекла, где сила кристаллического поля меньше по сравнению с кислородсодержащими стеклами [1].

В теоретическом и практическом отношении фторбериллатные стекла представляют большой интерес как стеклообразная среда, отличающаяся своей валентно-химической структурой от обычных кислородсодержащих стекол [2].

Стекла, активированные редкоземельными ионами, широко применяются в новой технике. Практически полезные свойства таких стекол обусловлены их строением и, в частности, координационным состоянием ионов-активаторов. Большую информацию о состоянии редкоземельных ионов в стеклах дают спектральные исследования.

Ионы редкоземельных элементов в ультрафиолетовой, видимой и ближайшей инфракрасной областях спектра дают резко выраженные полосы поглощения в растворах, в монокристаллах и в различных стеклах. Нортон [3, 4] объясняет это тем, что под влиянием света переход электронов в атомы редких земель происходит во внутренних орбитах атома, защищенных ( $5s^25p^6$  электронами) от влияния электрических полей соседних молекул.

Как известно [4—6], общий характер спектров поглощения и люминесценции редкоземельных ионов остается примерно одинаковым в различных средах. Исходя из этого, нами не преследовалась цель рассматривать спектры различных редкоземельных ионов в зависимости от состава фторбериллатных стекол.

Для исследования спектров поглощения редкоземельных ионов нами выбрано малобериллиевое бесщелочное фторбериллатное стекло (состав, мол. %:  $\text{BeF}_2$ —35,  $\text{AlF}_3$ —20,  $\text{CaF}_2$ —20,  $\text{SrF}_2$ —15,  $\text{MgF}_2$ —10), обладающее достаточной химической устойчивостью и имеющее повышенную влагуустойчивость [7]. Напомним, что химически малоустойчивым компонентом в таких стеклах является фтористый бериллий, содержание которого выбрано минимальным.

В настоящее время широко исследуются силикатные стекла, имеющие структурное сходство со стеклами на основе фтористого бериллия. Более ионный характер связей во фторбериллатном стекле и ослабление взаимодействия активатора с окружением позволяет рассчитывать на получение интересных спектральных характеристик. В первую очередь нас будут интересовать данные о спектрах трехвалентных ионов лантанидов, для которых весьма отчетливо обнаруживаются закономерности, связанные с постепенным заполнением оболочки  $4f$ , начиная с церия (один электрон  $4f$ ) и кончая иттербием (тринадцать электронов  $4f$ ). Наличие оболочки  $4f^n$ , заполненной определенным числом  $f$ -электронов, соответствует характерный для этой оболочки спектр, состоящий из ряда полос, которые лежат в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. В спектрах поглощения редкоземельных ионов наблюдаются полосы двух типов — сравнительно узкие полосы, лежащие в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой областях, и широкие полосы, лежащие в более далекой ультрафиолетовой области. Полосы поглощения первого типа связаны с переходом между уровнями хорошо защищенной  $f$ -оболочки, а полосы второго типа, т. е. широкие полосы поглощения, обусловлены переходом электрона из  $f$ -оболочки на более внешние оболочки иона [4].

Спектры поглощения измерялись на автоматическом спектрофотометре SP-700 марки „Unicam“ и рассматривались при  $T = 293^\circ\text{K}$ .

**Празеодим ( $4f^3$ ).** Стекла, активированные фтористым празеодимом, окрашены в зеленый цвет. Основные полосы поглощения расположены в области от 25000 до  $4500\text{ см}^{-1}$ . Характерные полосы поглощения для празеодима во фторбериллатном стекле обнаружены при частотах: 4500, 5100, 6500, 6800, 9800, 11450, 12450, 13400, 17000, 19200, 19600, 21000, 21400, 22600,  $22800\text{ см}^{-1}$  (рис. 1а).

Переходы на самый верхний терм не наблюдаются, так как для празеодима этот переход перекрывается интенсивной полосой, соответствующей  $f^n - f^{n-1}d$  переходу.

**Неодим ( $4f^3$ ).** Стекла, активированные фтористым неодимом, занимают особое место среди стекол с редкоземельными элементами. Как видно из рисунка 1б, для этих стекол характерно большое число полос поглощения в области прозрачности. Наиболее интенсивные полосы поглощения обнаружены при 28900, 28600, 28200, 19600, 19200, 17400, 13400,  $12400\text{ см}^{-1}$ . Стекла, содержащие фтористый неодим, окрашены в сиреневый цвет. Возбуждение по любой полосе поглощения приводит к возникновению ИК люминесценции, состоящей из трех полос с максимумом  $\sim 900$ , 1060 и  $1300\text{ нм}$ .

**Самарий ( $4f^5$ ).** Стекла, активированные фтористым самарием, слабо окрашены в желтый цвет. Ультрафиолетовое излучение вызывает в них интенсивную оранжевую люминесценцию.

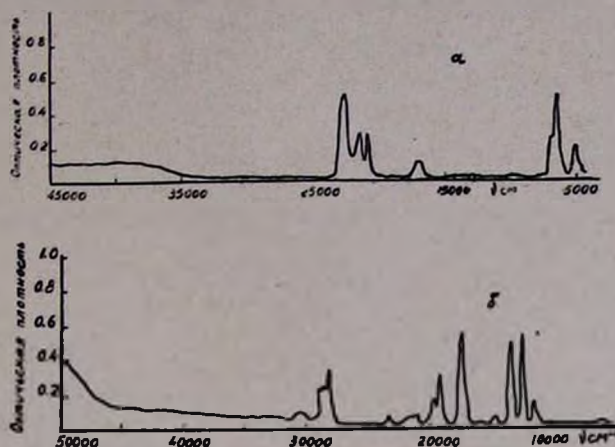


Рис. 1. Спектры поглощения фторбериллатного стекла, активированного фторидами: а — празеодима; б. — неодима.  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5,06 мм.

На рисунке 2 представлен спектр поглощения стекла со фтористым самарием. Интенсивные полосы поглощения расположены в области от 29000 до 24000 и от 10000 до 6000  $\text{см}^{-1}$

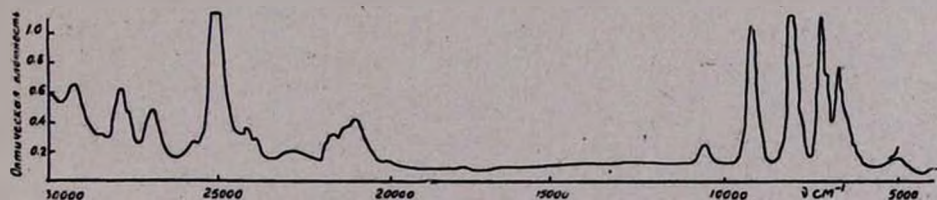


Рис. 2. Спектр поглощения фторбериллатного стекла, активированного фтористым самарием.  $\text{SmF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 24,05 мм.

**Гадолиний ( $4f^7$ ).** Стекла, активированные гадолинием, бесцветны. Основные полосы его поглощения расположены в ультрафиолетовой области спектра и представлены на рисунке 3а. Полосы поглощения трехвалентного гадолиния во фторбериллатных стеклах обнаружены при 36750, 36250  $\text{см}^{-1}$ . В области от 50000 до 40000  $\text{см}^{-1}$  вырисовывается широкая полоса поглощения.

**Тербий ( $4f^8$ ).** Стекла, активированные тербием, также бесцветны. Ультрафиолетовое излучение вызывает у них зеленую люминесценцию. Спектр поглощения фторбериллатного стекла со фтористым тербием представлен на рисунке 3б. Как видно, основные полосы поглощения лежат в коротковолновой области частот в интервале от 45000 до 26000  $\text{см}^{-1}$ . Надо отметить, что в этой спектральной области нет

островы выраженных максимумов, как это наблюдается для других редкоземельных ионов. Для тербия в инфракрасной области (от 6000 до 4000  $\text{см}^{-1}$ ) вырисовываются острые и разрешенные максимумы при 5250, 5050 и 4450  $\text{см}^{-1}$ .

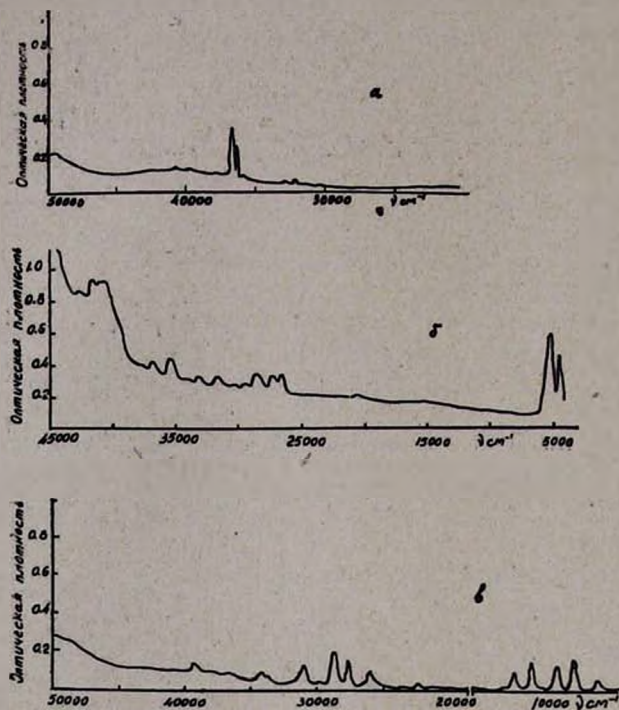


Рис. 3. Спектры поглощения фторбериллатного стекла, активированного фторидами: а — гадолиния; б — тербия; в — диспрозия.  $\text{GdF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5 мм;  $\text{TbF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 24,05 мм;  $\text{DyF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. аргона), толщина — 5,06 мм.

Основные полосы обнаружены при частотах 41500, 40857, 36800, 35350, 33100, 31550, 29400, 28500, 27200, 26500, 5250, 5050, 4450  $\text{см}^{-1}$ .

**Диспрозий ( $4f^9$ ).** Стекла, активированные диспрозием, слабо окрашены в желтый цвет. Здесь тоже, как и для тербия, отсутствуют острые и выраженные максимумы. Величины максимумов полос поглощения, в среднем, равны между собой при различных частотах спектра. Спектр диспрозия во фторбериллатном стекле представлен на рисунке 3в. Характерные полосы поглощения для диспрозия обнаружены при частотах 39150, 34000, 30950, 28700, 27550, 25950, 22100, 12350, 11000, 9050, 7800, 5850  $\text{см}^{-1}$ .

**Гольмий ( $4f^{10}$ ).** Стекла, активированные гольмием, окрашены в желтый цвет. На рисунке 4а приводится спектр поглощения фторбериллатного стекла со фтористым гольмием. Здесь по всей спектральной области от 49000 до 4000  $\text{см}^{-1}$  вырисовываются узкие и выра-

женные полосы поглощения. В ультрафиолетовой области частот наиболее характерные полосы обнаружены при 41500, 35950, 34850, 29950, 28960 и 27700  $\text{см}^{-1}$ .

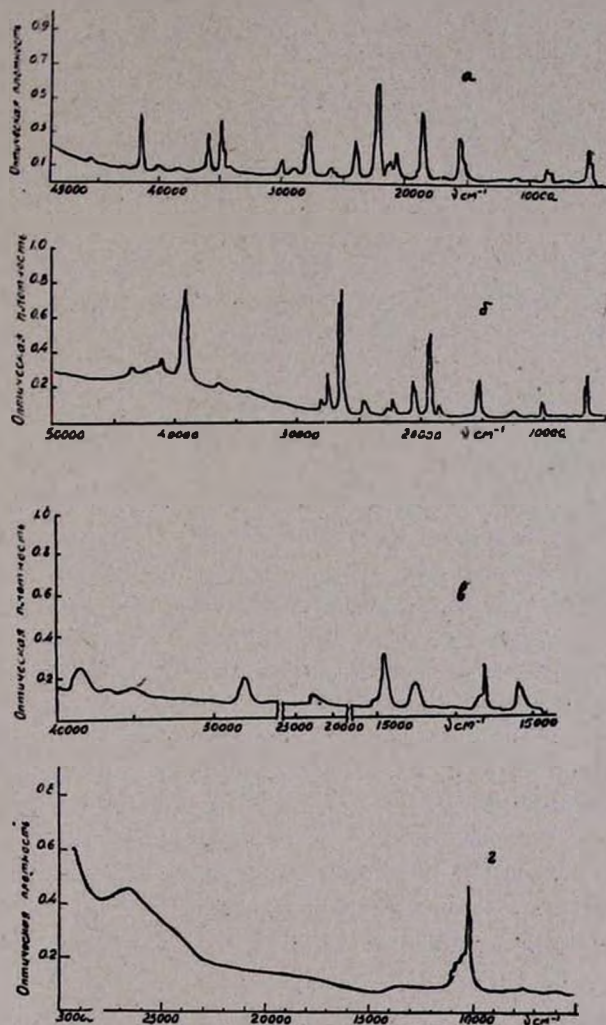


Рис. 4. Спектры поглощения фторбериллатного стекла, активированного фторидами: а — гольмия; б — эрбия; в — тулия; г — иттербия.  $\text{HoF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5,06 мм;  $\text{ErF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. аргона), толщина — 5,05 мм;  $\text{TbF}_3$  — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5,05 мм;  $\text{YbF}_3$  — 1 мол. %, толщина — 5,06 мм.

В видимой части спектра отличаются полосы 25950, 24000, 22200, 21400, 21200, 20600, 18700, 15600  $\text{см}^{-1}$ . В длинноволновой области спектра до 5000  $\text{см}^{-1}$  можно обнаружить полосы при 8600, 8300 и 5050  $\text{см}^{-1}$ .

**Эрбий** ( $4f^{11}$ ). Стекла, активированные фтористым эрбием, окрашены в розовый цвет. Спектр поглощения представлен на рисунке 4б. Основные выраженные полосы поглощения для эрбия во фторбериллатном стекле обнаружены при частотах 43520, 41150, 39200, 36400, 28100, 27500, 26600, 26400, 24700, 22300, 20600, 19200, 18500, 15350, 12350, 10150, 6600, 6450  $\text{см}^{-1}$ .

**Тулий** ( $4f^{12}$ ). Стекла, активированные фтористым тулием, бесцветны. Основные выраженные полосы поглощения для тулия во фторбериллатном стекле обнаружены при частотах 5950, 8050, 12420, 12700, 14520, 15100, 21200, 21600, 28000, 35150, 36600, 38400  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4в).

**Иттербий** ( $4f^{13}$ ). Стекла, активированные фтористым иттербием, бесцветны. Их спектр поглощения состоит, в основном, из двух полос, расположенных в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (рис. 4г).

Наблюдаемые полосы поглощения иттербия имеют следующие частоты 26600 и 10200  $\text{см}^{-1}$ . При 10750 и 10400  $\text{см}^{-1}$  намечаются слабые перегибы.

Полученные электронные и колебательные спектры показывают, что основные характерные полосы поглощения, которые наблюдаются в кислородсодержащих стеклах [5, 6, 8], сохраняются и во фторбериллатных матрицах, но расщепления полос в указанных основах отличны. Это явление, в основном, связано с изменением силы кристаллического поля и лигандов, окружающих активатор.

Все наблюдаемые полосы поглощения являются запрещенными, так как термы происходят из  $f^n$  конфигурации и сила осциллятора соответствующих полос мала. Поэтому для исследования спектров поглощения необходимы высокие концентрации редкоземельных активаторов.

Судя по спектрам поглощения, можно предполагать, что для создания ОКГ на основе фторбериллатных стекол самыми перспективными активаторами являются Nd, Tb, Dy, Yb, Gd, Er, Ho.

ՀԱՋՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՖՏՈՐԻԴԵՆԲՐՈՎ ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ  
ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ  
ՀԱՃԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են հազվագյուտ հողալին էլեմենտների ֆտորիդներով ակտիվացված ֆտորբերիլիումական ապակիների էլեկտրոնային և տատանողական կլանման սպեկտրները: Մուլց է արված, որ թթվածնային ապակիներում դիտվող հազվագյուտ հողալին իոնների բնորոշ կլանման գծերը պահպանվում են նաև ֆտորբերիլիումական ապակիներում:

Կլանման թերմերի մասնատումները՝ թթվածնային ապակիներից դեպի ֆտորերիլումականը, տարբեր են:

Կլանման բնորոշ շերտերը արգելված են շնորհիվ  $f^n$  կոնֆիգուրացիայի: Ստացված կլանման սպեկտրները թույլ են ապիս ենթադրելու, որ օպտիկական քվանտային գեներատորների ստեղծման գործում ֆտորերիլումական ապակիների համար ամենից հեռանկարային ակտիվատորները հանդիսանում են՝ նեոդիումը, տերբիումը, դիսպրոզիումը, էտերբիումը, դա-դոլինիումը, հոլմիումը և էրբիումը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. M. Goldschmidt, Zt. techn. Phys., 2, 251 (1927); В. П. Дорокина, Л. А. Исупов, Т. П. Лазаренко, Л. Р. Бацанова, Неорган. материалы, 3, 1500 (1967); Г. Т. Петровский, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 20, 519 (1966); Г. Т. Петровский, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 21, 126 (1966); И. А. Жмырева, И. В. Ковалева, В. П. Колобков, П. И. Кудряшов, Г. А. Мокеев, Т. Г. Петровский, Г. А. Цурикова, Изв. СО АН СССР, ХН, № 9, 29 (1967); С. Г. Луктер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Изв. СО АН СССР, ХН, № 9, 46 (1967); Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 437 (1965); А. А. Маргарян, Н. М. Медведев, Арм. хим. ж., 19, 167 (1966).
2. В. E. Warren, C. F. Hill, Zt. Kristallogr., 89A, 481 (1934); Г. Т. Петровский, Неорган. материалы, 3, 206 (1967); Г. Т. Петровский, ЖНХ, 12, 485 (1967).
3. F. H. Norton, Glass. Industry, 2, 45 (1935).
4. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, Москва—Ленинград, 1953.
5. В. В. Варгин, Производство цветного стекла, Гизлегпром. Москва—Ленинград, 1940.
6. W. A. Weyl, Coloured Glasses. Sheffield, 1951.
7. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 20, 270 (1967); А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, Неорган. материалы, 4, 116 (1968).
8. Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит, Неорган. материалы, 3, 217 (1967).

# ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

## ХИИ. ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ 2-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ МЕТОДОМ ИКС

Л. В. ХАЖАКЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и А. А. АРОЯН

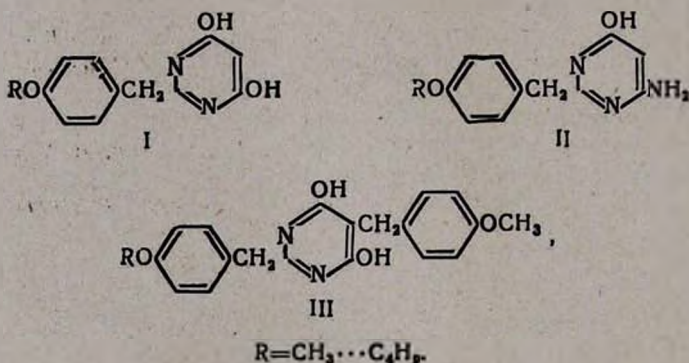
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы структуры 2-(4'-алкоксибензил)-4,6-диокси — (I), -4-окси-6-амино — (II), -4,6-диокси-5-(4'-метоксибензил) — (III), -4,6-диметокси — (IV) и -4,6-диамино — (V) пириимидинов. Описан синтез IV и V.

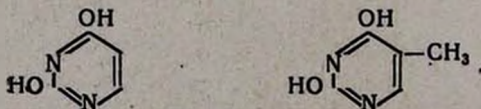
Рис. 2, библи. ссылок 13.

Ранее сообщалось [1] о синтезе некоторых производных пириимидина с формулами I, II, III



имеющих высокую температуру плавления и практически нерастворимых как в полярных, так и в неполярных растворителях. Так как окси- и аминсоединения пириимидинового ряда являются потенциальными таутомерами, то для определения их возможной структуры были исследованы ИК спектры этих веществ.

В сравнительно ранних работах для производных пириимидина, содержащих в 2,4,6-положениях кислородный атом, предлагалась, в основном, оксиформа. Так, Блоут и Филдс [2] для урацила и тимина предлагают следующие структуры:

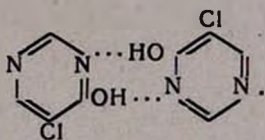


Исходя из УФ спектров, Аустин [3] для урацила предлагает оксо-окси структуру. Но уже Ангел [4] и Аридт [5] для урацила предлагают диоксостроение, а для барбитуровой кислоты—смешанную форму, т. е. наличие двух оксо- и одной оксигруппы.

Браун и Шорт [6], исследуя таутомерные превращения окси- и аминопириимидинов с помощью ИК и УФ спектров в водных растворах, приходят к выводу, что 4-оксипириимидин имеет лактамную, а 4-аминопириимидин—аминоструктуру.

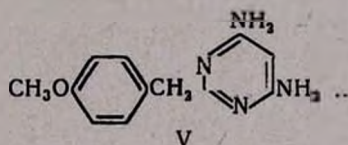
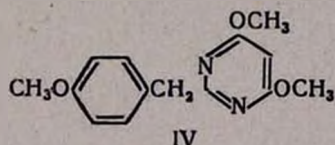
В ИК спектрах барбитуровой кислоты Шейнкер [7] находит полосы в области  $1700\text{ см}^{-1}$ , характерные для группы  $\text{C}=\text{O}$ , и не находит полосы ароматических двойных связей. Эти данные автор объясняет тем, что барбитуровая кислота в кристаллическом состоянии находится в триоксоформе.

Хромов-Борисов и Хейфиц [8], исследуя различные производные пириимидина, нашли, что хлорокспипириимидин существует в виде димерной оксиформы следующего строения:



При исследовании 4,6-диоксипириимидина те же авторы [9] пришли к заключению, что в водном растворе вещество существует преимущественно как 4-окси-1Н-пириимид-6-он, который находится в таутомерном равновесии с диоксоформой, а в спиртовом растворе и в диметилсульфоксиде—в оксо-оксиформе [10].

Кроме соединений I, II, III ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ), с целью получения сравнительных данных мы синтезировали и исследовали также ИК спектры 2-(4'-метоксибензил)-4,6-диметокси-(IV) и -4,6-диаминопиприимидинов (V):



Вещества I, II, III очищались по описанному ранее методу [1]. ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде суспензий в вазелиновом масле или таблеток с KBr.

На рисунке 1а приведен спектр вещества IV. Здесь в области двойных связей находится поглощение  $1610\text{ см}^{-1}$ , которое следует приписать колебанию бензольного ядра. Другие колебания, присущие валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  или деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$ , отсутствуют. Колебание  $1585\text{ см}^{-1}$  относится к ароматическому пириимидиновому ядру [11].

В этой области на рисунке 1б (вещество V) прибавился дуплет  $1640\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ —поглощение, характерное для деформационных колебаний  $\text{NH}_2$ . На рисунке 1в приведен спектр вещества II. Здесь область  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  отличается от спектров 1а и 1б тем, что прибавилось поглощение  $1670\text{ см}^{-1}$ , которое приписывается ассоциированному  $\text{C}=\text{O}$  [12]. Интенсивность поглощений  $1585$  и  $1640\text{ см}^{-1}$  уменьшилось.

Спектр вещества I (рис. 1г) содержит такие же группы в области  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , что и спектр вещества II с той лишь разницей, что

поглощение  $1585\text{ см}^{-1}$  совсем исчезло, а  $1640\text{ см}^{-1}$  стало еще меньше. Эти данные говорят о присутствии группы  $\text{C}=\text{O}$  в I (а также в небольшом количестве в II) и отсутствии ароматического пиримидинового ядра в веществе I.

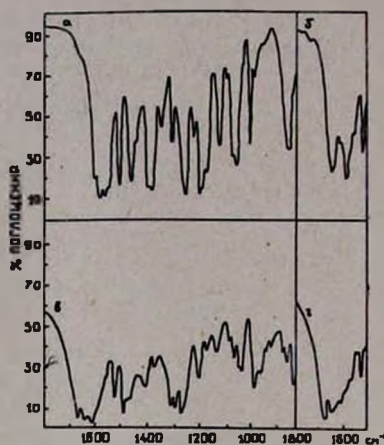


Рис. 1. ИК спектры (таблетки с KBr):  
а — вещество IV; б — вещество V;  
в — вещество II; г — вещество I.

В области валентных колебаний групп  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$  ( $2600\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ) для вещества II (рис. 2а) характерны частоты  $3140, 3320, 3450\text{ см}^{-1}$ . При замене  $\text{OH}$  в II на  $\text{NH}_2$  (V) появляются новые полосы  $3470, 3120\text{ см}^{-1}$  (рис. 2б).

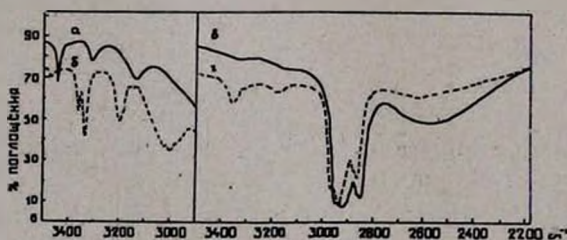
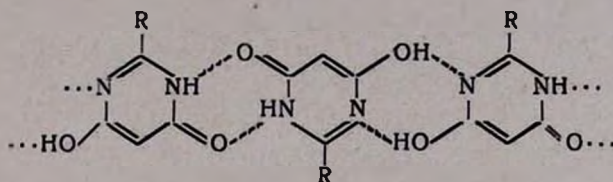


Рис. 2. ИК спектры в (вазелиновом масле): а — вещество II; б — вещество V; в — вещество I; г — вещество III.

Спектр вещества I имеет другой вид. На рисунке 2в в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  нет сильных поглощений, соответствующих валентным колебаниям  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$ , видны лишь еле заметные следы поглощения  $3150, 3350\text{ см}^{-1}$  и очень сильная и широкая полоса  $2600\text{ см}^{-1}$ . Такое поглощение обычно имеют вещества с сильными межмолекулярными или внутримолекулярными ассоциациями типа жирных кислот. Причиной такого понижения поглощения группы  $\text{NH}$  надо считать перенос протона в ассоциированной молекуле [13]. Появление только одной широкой полосы для вещества I с  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$  (в цикле)

группами показывает, что обе группы поглощают примерно в одной области.

Исходя из этих данных, а именно, наличия сильного поглощения ОН и NH, смещенного около  $1000\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот, наличия ассоциированного  $\text{C}=\text{O}$ , отсутствия ароматического пиримидинового ядра и наличия еле заметных полос  $3150$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ , а также учитывая высокую температуру плавления и практическую нерастворимость вещества I, можно предполагать, что 2-(4'-метоксибензил)-4,6-диоксипиримидин в кристаллическом состоянии имеет оксо-окси структуру в виде полимерных ассоциаций приведенного строения, где связь между молекулами осуществляется через водородные мостики.



Группы NH и OH, образующие эти мостики, поглощают в области  $2600\text{ см}^{-1}$ , карбонил —  $1670\text{ см}^{-1}$ , концевые группы цепочек —  $3150$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ . Очень слабая интенсивность последних двух поглощений указывает на то, что цепочки полимеров очень длинные и, следовательно, мало и количество концевых групп.

На рисунке 2г приведен спектр вещества III в области 2600—3600  $\text{см}^{-1}$ . Сравнение рисунков 2в и 2г показывает увеличение интенсивности поглощения концевых групп 3150—3350  $\text{см}^{-1}$  и уменьшение количества ассоциированных групп NH и OH, участвующих в образовании водородных мостиков. Это, по-видимому, следует объяснить тем, что введение в 5-ое положение I второго 4-метоксибензильного радикала приводит к пространственным затруднениям, препятствующим образованию длинных цепочек. В результате увеличивается количество концевых групп OH и NH.

Нами были исследованы ИК спектры соединений I, II, III, V, и с другими значениями R, однако было установлено, что величина алкоксильного радикала в бензольном ядре не влияет на поведение замещенного пиримидинового кольца.

## Экспериментальная часть

2-(4'-Метоксibenзил)-4,6-диметоксипиримидин (IV). К раствору 5,38 г (0,02 моля) 2-(4'-метоксibenзил)-4,6-дихлорпиримидина в 50 мл абсолютного метанола добавляют метилат натрия, приготовленный из 0,92 г (0,04 г-ат.) натрия и 25 мл абсолютного метанола. Отфильтровывают выпавший хлористый натрий и отгоняют метанол в вакууме водоструйного насоса. К маслообразному остатку добавляют 25 мл

воды и экстрагируют эфиром. Отгоняют растворитель и остаток сушат в вакуум-эксикаторе. Выход маслообразного IV 90%. Хроматографированием в тонком слое силикагель—гипс (система: бензол—этилацетат, 3,5:1,5) выявлено одно пятно  $R_f = 0,65$ . Найдено %: С 64,48; Н 6,06; N 10,58.  $C_{14}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено %: С 64,60; Н 6,20; N 10,58.

2-(4'-Метоксибензил)-4,6-диаминопиримидин (V). В стальной автоклав емкостью 100 мл помещают 2,7 г (0,01 моля) 2-(4'-метоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 50 мл абсолютного этанола, содержащего 0,05—0,06 моля аммиака, и нагревают при 300° около 8 часов. Затем к охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси приливают 30 мл 10%-ного раствора едкого натра и отгоняют спирт. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 91,3%; т. пл. 211—212°. Найдено %: С 62,54; Н 6,32; N 23,95.  $C_{12}H_{14}N_4O$ . Вычислено %: С 62,59; Н 6,12; N 24,33.

### ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

#### XII. 2-(4'-ԱԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-4,6-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐԻ ՏԱՌԵՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ ԻԿՍԷ ՄԵՔՈՂՈՎ

Լ. Վ. ԿԱԺԱԿՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ,

#### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ինֆրակարմիր սպեկտրասկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է 2-(4'-ակօքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսի—(I), -4-օքսի-6-ամինա—(II), -4,6-դիօքսի-5-(4'-մեթօքսիբենզիլ)—(III), -4,6-դիմեթօքսի—(IV) և -4,6-դիամինա—(V) պիրիմիդինների կառուցվածքը:

Սպեկտրները նկարահանված են UR-10 սարքի վրա, իբրև սուպենդիաներ վազելինի լուղի մեջ և կալիումի բրոմիդի հետ, հաբերի ձևով, IV նյութի սպեկտրը պարունակում է 1610 սմ<sup>-1</sup> (բենզոլի օղակի կրկնակի կապերը) և 1585 սմ<sup>-1</sup> (արոմատիկ պիրիմիդինային օղակ) կլանումները, V նյութի սպեկտրը, բացի նշված կլանումներից, պարունակում է NH<sub>2</sub>-ին բնորոշ 1640—1650 սմ<sup>-1</sup> դուպլետը, II նյութի սպեկտրում նկատվում է 1585 և 1640 սմ<sup>-1</sup> կլանումների նվազում և նոր կլանում 1670 սմ<sup>-1</sup> տիրույթում (ասոցված C=O), իսկ I նյութի սպեկտրում չկա 1585 սմ<sup>-1</sup>, ավելի փոքր է դարձել 1640 սմ<sup>-1</sup> կլանումը և պահպանվել են կլանումները 1600—1700 սմ<sup>-1</sup> տիրույթում:

Ելնելով այս տվյալներից, կարելի է ենթադրել, որ I նյութը բյուրեղային վիճակում ունի օքսո-օքսի կառուցվածք՝ պոլիմեր ասոցիացիայի ձևով, III նյութն ունի մոտավորապես նույն սպեկտրը ծալրային խմբերի համար բնորոշ՝ 3150—3350 սմ<sup>-1</sup> տիրույթում ավելի ինտենսիվ կլանումով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 21, 868 (1968).
2. E. R. Blout, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., 72, 479 (1950).
3. J. E. Austin, J. Am. Chem. Soc., 56, 2141 (1934).
4. C. L. Angell, J. Chem. Soc., 1961, 505.
5. F. Arndt, Rev. Fac. Sci., Istanbul, 1944, 2A, 19; L. N. Short, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1952, 168.
6. D. J. Brown, L. N. Short, J. Chem. Soc., 1953, 331.
7. Ю. Н. Шейнкер, ЖФХ, 30, 79 (1956).
8. Н. В. Хромов-Борисов, Г. М. Хейфиц, ЖОХ, 34, 1321 (1964).
9. Г. М. Хейфиц, Н. В. Хромов-Борисов, ЖОХ, 34, 3134 (1964).
10. Г. М. Хейфиц, Н. В. Хромов-Борисов, ЖОрХ, 2, 1516 (1966).
11. W. K. Thompson, J. Chem. Soc., 1962, 617.
12. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гортинская, Т. П. Сычева, ЖФХ, 31, 599 (1957).
13. L. F. Bellamy, P. G. Rogasch, Proc. Roy. Soc., A 257, 98 (1960).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.258+546.72

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
 КОНЦЕНТРАЦИИ Fe (II) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ  
 ГЕНЕРИРОВАННЫМ БРОМОМ С БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ  
 ИНДИКАЦИЕЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 X 1968

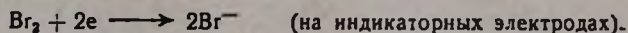
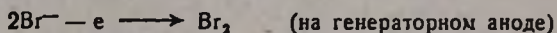
Разработана методика кулонометрического анализа железа (II) в количестве  $10^{-3}$  мэкв и выше. Электролитически генерируемый бром является окислителем и переводит двухвалентное железо в трехвалентное. Конечная точка титрования определяется биамперометрически. Погрешность метода при анализе от 0,5 до 1,1 мг  $Fe^{++}$  составляет 1,153%.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

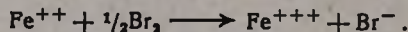
Кулонометрическое определение концентрации ионов железа (II) электролитически генерированным бромом имеет ряд преимуществ перед известными методами определения концентрации железа в различных средах [1].

Существенным преимуществом его является возможность выполнения анализа без применения трудностандартизируемых титрованных растворов и без предварительной калибровки приборов, значительно ускоренное проведение анализа, не требующего предварительного отделения ионов железа от анализируемой среды, и определение ионов Fe (II) в присутствии ионов Fe (III). Процесс длится 3—5 минут.

Принципиальная возможность применения кулонометрического метода определения закисного железа электрогенерированным бромом основана на реакциях:



Сопоставление редокс-потенциалов для системы Fe (III)/Fe (II) ( $E_0 = +0,77$  в) и системы  $Br_2/2Br^-$  ( $E_0 = +1,07$ ) дает возможность предполагать, что реакция железа (II) с бромом проходит количественно, в соответствии со стехиометрией:



Для выяснения оптимальных условий определения двухвалентного железа настоящая работа проводилась на основе раствора соли Мора, содержащего 0,224 мг  $Fe^{++}$ -иона в 1 мл.

Предлагаемый нами метод предназначен для определения концентрации ионов железа в количестве от  $10^{-3}$  мэкв и выше. На основе данного метода нами были проведены определения концентрации ионов железа в 15%-ном растворе поливинилового спирта, в насыщенном растворе алюмоаммиачных квасцов и в воде промышленных стоков производства фурфурола.

Если в анализируемом растворе предполагается наличие двух- и трехвалентного железа, такую пробу перед кулонометрическим определением пропускают через редуктор Джонса [2] для восстановления трехвалентного железа в двухвалентное. Другие известные методы восстановления неприемлемы, так как, применяя их, мы вводим вещества, реагирующие с бромом.

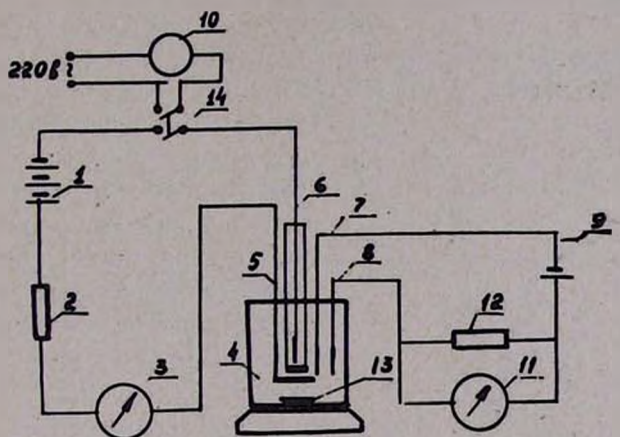


Рис. 1.

Кулонометрическая установка состоит из электролитической ячейки, генераторной и индикаторной цепи (рис. 1). Генераторная цепь состоит из источника постоянного тока 1 — три батареи БАС-80, сопротивления 2 — 20 000 ом, амперметра М 358 3, тумблера 14 и электросекундомера 10. Индикаторная цепь состоит из источника тока 9 — элемента 3-С-Л-30, потенциометра 11 — ЛПУ-01, сопротивления 12 — 100 ком. Электролитической ячейкой 4 служит стакан емкостью 150 мл, снабженный крышкой из винилпласта с пятью отверстиями для катодной камеры 6 и генераторного анода 5, двух индикаторных электродов 7, 8 и отверстия для внесения пробы, на время анализа закрываемого пробкой. Перемешивание производится при помощи магнитной мешалки. Генераторный катод 6 представляет собой спираль из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 2 см; генераторным анодом служит плоская спираль из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 10 см. Катод помещен в катодную камеру, представляющую собой стеклянную трубку с дном из пористого стекла № 4. Анод расположен непосредственно у пористого дна ка-

тодной камеры. Индикаторными электродами служат две платиновые пластинки размером в  $1 \text{ см}^2$ .

Сила тока во время генерации брома равнялась  $10 \text{ ма}$ . На индикаторные электроды подавалось напряжение  $0,5\text{--}0,6 \text{ в}$ .

Фоном для индикации железа, а также источником генерируемого брома является электролит состава:  $0,1 \text{ н KBr}$  в  $0,2 \text{ н NaOH}$  и  $1,0 \text{ н CH}_3\text{COOH}$ .

В качестве католита применен этот же состав. С целью получения стабильных результатов при проведении анализа каждой пробы в электролит вводится в качестве катализатора  $1 \text{ мл } 0,01 \text{ н}$  раствора  $\text{CuSO}_4$  [3].

### Ход анализа

В электролитическую ячейку заливают  $50 \text{ мл}$  электролита, состоящего из  $0,1 \text{ н KBr}$ ,  $0,2 \text{ н NaOH}$  и  $1,0 \text{ н CH}_3\text{COOH}$ . Затем вводят  $1 \text{ мл } 0,01 \text{ н}$  р-ра  $\text{CuSO}_4$  и анализируемую пробу. Включают электромагнитную мешалку и после тщательного перемешивания включают генераторную цепь, фиксируя изменение напряжения на индикаторной цепи от времени генерации брома. Форма кривой показана на рисунке 2.

Содержание железа в анализируемой пробе рассчитывается по формуле:

Рис. 2. АВ — избыток генерируемого брома; Э. Т. — эквивалентная точка.

$$P = \frac{0,01036 \cdot J \cdot \tau \cdot M}{V}$$

где  $P$  — количество определяемого вещества,  $\text{мг}$ ;  $0,01036$  — постоянная величина, равная  $\text{мг-экв}$  определяемого вещества, отвечающего одному кулону;  $J$  — сила тока,  $\text{а}$ ;  $\tau$  — время,  $\text{сек}$ ;  $M$  — молекулярный вес определяемого вещества,  $\text{мг}$ ;  $V$  — объем пробы,  $\text{мл}$ .

Приведенные данные дают возможность определять концентрацию двухвалентного железа кулонометрическим методом при постоянном токе электролитически генерированным бромом, биамперометрической индикацией эквивалентной точки титрования.

Погрешность метода, вычисленная методом математической статистики [4], составляет  $1,153\%$  при величине пробы от  $0,4$  до  $1,2 \text{ мг}$  (см. табл.). Наилучшие результаты были получены при величине  $\text{Fe}^{++}$  —  $1 \text{ мг}$ , силе генераторного тока  $10 \text{ ма}$  и электролите  $0,1 \text{ н KBr}$  в  $0,2 \text{ н NaOH}$  и  $1,0 \text{ н CH}_3\text{COOH}$ .

Таблица

Результаты определения концентрации двухвалентного железа в растворе соли Мора кулонометрическим методом

| Fe <sup>++</sup> , мг |         | т,<br>сек | °/о    | °/о<br>средн. | Границы<br>достоверности<br>при α=0,95 |
|-----------------------|---------|-----------|--------|---------------|----------------------------------------|
| взято                 | найдено |           |        |               |                                        |
| 0,448                 | 0,453   | 78        | 101,1  | 101,54        | 101,54±2,28                            |
| 0,448                 | 0,453   | 78        | 101,1  |               |                                        |
| 0,448                 | 0,458   | 79        | 102,2  |               |                                        |
| 0,448                 | 0,453   | 78        | 101,1  |               |                                        |
| 0,448                 | 0,458   | 79        | 102,2  |               |                                        |
| $\bar{X} = 0,455$     |         | 78,4      |        |               |                                        |
| 0,672                 | 0,667   | 116       | 99,26  | 99,79         | 99,79±0,68                             |
| 0,672                 | 0,673   | 117       | 100,15 |               |                                        |
| 0,672                 | 0,673   | 117       | 100,15 |               |                                        |
| 0,672                 | 0,673   | 117       | 100,15 |               |                                        |
| 0,672                 | 0,667   | 116       | 99,26  |               |                                        |
| $\bar{X} = 0,671$     |         | 116       |        |               |                                        |
| 1,120                 | 1,119   | 193       | 99,91  | 99,73         | 99,73±0,48                             |
| 1,120                 | 1,114   | 192       | 99,46  |               |                                        |
| 1,120                 | 1,119   | 193       | 99,91  |               |                                        |
| 1,120                 | 1,119   | 193       | 99,91  |               |                                        |
| 1,120                 | 1,114   | 192       | 99,46  |               |                                        |
| $\bar{X} = 1,117$     |         | 192,6     |        |               |                                        |

ԷԼԵԿՏՐԱԼԻՏԻԿԱՌԵՆ ԴԵՆԵՐԱՅՎԱԾ ԲՐՈՄՈՎ Fe(II) ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԿՈՒՆԱԶԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴ ՉԱՄԱՐԺԵԲ ԿԵՏԻ ԲԻԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Բ. Ա. ԿՐՈՊՎԻԽԻՑԿԱՅԱ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Մշակված է  $10^{-3}$  և ավելի միլիհամարժեք քանակություների համար կուլոնամետրիկ անալիզի մեթոդիկա, էլեկտրալիտիկորեն գեներացվող բրոմը հանդիսանում է օքսիդիչ և երկվալենտ երկաթը դարձնում է եռվալենտ: Տիտրման վերջնակետը որոշվում է բիամպերամետրիկ եղանակով: 0,5-ից մինչև 1,1 մգ Fe<sup>++</sup>-ի անալիզի ժամանակ մեթոդի սխալը կազմում է 1,153%:

# Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Takahashi, H. Sakurai, Talanta, 5, 205 (1960).
2. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1966, стр. 195.
3. P. S. Farrington, W. P. Schaefer, Anal. Chem., 33, 1318 (1961).
4. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе веществ, Изд. физ-мат. литературы, Москва, 1960.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН, М. А. ГЕВОРКЯН и Р. С. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР,  
Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 19 VI 1968

Разработан простой и быстрый способ определения бора в органических соединениях. Органические соединения нагревают при 400—500° в течение часа в присутствии перманганата калия в запаянных стеклянных трубках. Выделившаяся при количественном окислении органического соединения борная кислота с маннитом образует маннитоборную кислоту, которую титруют 0,1 н раствором гидроокиси натрия. Абсолютная точность определения бора  $\pm 0,2\%$ .

Табл. 1, библиограф. ссылки 1.

Борсодержащее органическое соединение подвергают минерализации как мокрым, так и сухим способом. Полученную борную кислоту в присутствии маннита титруют водным раствором щелочи (в качестве индикатора применяют фенолфталеин). Маннитоборную кислоту можно определить потенциометрическим титрованием, колориметрическим, а также фотометрическим способами.

На основе прежних наших работ [1] мы разработали новый, простой и быстрый способ определения бора в органических соединениях. Борсодержащее органическое соединение нагревают в присутствии перманганата калия в стеклянных запаянных трубках при 400—500° в течение часа. Содержимое трубки обрабатывают азотной кислотой и образующую борную кислоту в присутствии маннита титруют водным раствором гидроокиси натрия.

## Экспериментальная часть

Навеску (7—10 мг) борорганического соединения взвешивают в запаянной с одного конца трубке длиной 18—20 см с внутренним диаметром 8—10 мм, прибавляют 130—150 мг сухого порошкообразного перманганата калия и открытый конец трубки запаивают. Трубку помещают в электропечь типа Т6—15/260 и в течение часа нагревают при 400—500°. Органическое соединение количественно окисляется, бор превращается в  $B_2O_3$ , основное количество которого собирается в заостренной части трубки, находящейся вне печи. Во избежание потерь  $B_2O_3$ , вскрытие трубки производят иначе, чем при микрокариусе. Трубку придерживают полотенцем, на 1,5—2 см ниже ее заостренной части напильником осторожно делают срез, нагревают спиртовкой эту часть и с помощью смоченной ваты, приставляемой к срезу, вскрывают трубку. Заостренную часть трубки и ее содержимое

помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл. Трубку несколько раз промывают смесью 7—8 мл 0,5 н раствора азотной кислоты и 15—20 капель пергидроля. В заключение трубку промывают дистиллированной водой. Содержимое колбы кипятят до растворения  $MnO_2$  и полного разложения  $H_2O_2$ , объем раствора доводят до 20 мл. После охлаждения раствор нейтрализуют 0,1 н раствором NaOH до получения не исчезающего грязно-желтого цвета (в начале образуется белый осадок  $Mn(OH)_2$ , на воздухе очень быстро окисляющийся в  $Mn(OH)_4$ , имеющий бурый цвет). Затем прибавляют немного маннита (на кончике ланцета). Цвет раствора исчезает. Образовавшуюся маннитоборную кислоту титруют 0,1 н раствором NaOH. При этом непрерывно добавляют маннит и смешивают раствор до появления желтого цвета, который при дальнейшем добавлении маннита не исчезает. Общее количество расхода маннита составляет 1,5—2 г. Израсходованный при титровании 1 мл 0,1 н NaOH соответствует 1,082 мг бора. При массовом анализе, не считая времени, расходуемого для разложения органического вещества, на одно определение тратится 20—25 минут.

Таблица

| Вещества              | Навеска,<br>мг | В, %           |         |         |
|-----------------------|----------------|----------------|---------|---------|
|                       |                | вычис-<br>лено | найдено | разница |
| $C_8H_{18}B_{10}O_2$  | 8,55           | 47,0           | 47,18   | +0,18   |
|                       | 7,28           |                | 47,05   | +0,05   |
|                       | 9,00           |                | 47,20   | +0,20   |
|                       | 8,60           |                | 47,15   | +0,15   |
|                       | 7,78           |                | 46,96   | -0,04   |
| $C_8H_{16}B_{10}$     | 8,20           | 49,09          | 49,09   | 0,00    |
|                       | 7,90           |                | 49,03   | -0,06   |
|                       | 8,00           |                | 49,23   | +0,14   |
|                       | 8,00           |                | 49,10   | +0,01   |
|                       | 7,00           |                | 49,00   | -0,09   |
| $C_5H_{14}B_{10}O_2$  | 8,10           | 50,47          | 50,49   | +0,02   |
|                       | 7,60           |                | 50,68   | +0,21   |
|                       | 8,35           |                | 50,58   | +0,11   |
|                       | 10,20          |                | 50,39   | -0,08   |
|                       | 8,80           |                | 50,53   | +0,06   |
| $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$ | 10,50          | 22,40          | 22,49   | +0,09   |
|                       | 10,90          |                | 22,53   | +0,13   |
|                       | 10,50          |                | 22,36   | -0,04   |
|                       | 9,25           |                | 22,54   | +0,14   |
|                       | 9,30           |                | 22,45   | +0,15   |
| $C_4H_{14}B_{10}O_2$  | 9,50           | 53,46          | 53,53   | +0,07   |
|                       | 9,00           |                | 53,62   | +0,16   |
|                       | 8,90           |                | 53,37   | -0,09   |
|                       | 8,36           |                | 53,45   | -0,01   |
|                       | 8,20           |                | 53,57   | +0,11   |
| $C_4H_{16}B_{10}O_2$  | 7,78           | 50,00          | 50,06   | +0,06   |
|                       | 8,20           |                | 50,14   | +0,14   |
|                       | 9,36           |                | 49,77   | -0,23   |
|                       | 9,00           |                | 50,21   | +0,21   |
|                       | 8,10           |                | 50,09   | +0,09   |

Результаты анализов некоторых борорганических соединений приведены в таблице. Абсолютная точность определения бора  $\pm 0,2\%$ .

### ԲՈՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՆՄՅԱՆ, Մ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Լ Ռ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է օրգանական միացություններում բորի որոշման պարզեցրած և արագ եղանակ: Օրգանական միացությունը կալիումի պերմանգանատի ներկայությամբ ապակե զոդված խողովակում  $400-500^\circ$ -ում մեկ ժամ տեղադրված տաքացնելիս քանակապես ենթարկվում է օքսիդացման: Խողովակը բաց անելուց հետո մի քանի անգամ լվանում են  $7-8$  մլ  $0,5$  Ն ազոտական թթվի և  $15-20$  փաթիլ պերհիդրոլի խառնուրդով: Լուծույթը եռացնում են մինչև  $\text{MnO}_2$ -ի և  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ի չրիվ քայքայումը, ապա ավելացնում են թորած ջուր և ժավալը հասցնում մինչև  $20$  մլ: Լուծույթը  $0,1$  Ն  $\text{NaOH}$ -ով չեզոքացնելուց հետո ստաքացած բորաթթուն մանիտի ներկայությամբ տիտրում են  $\text{NaOH}$ -ի  $0,1$  Ն չլուծույթով մինչև չանհետացող դեղին գույնի երանգավորում ( $\text{NaOH}$ -ի ազդեցությամբ առաջանում է  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , որը օդում աղագ օքսիդանում է և փոխարկվում թուխ գույնի  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ -ի):  $\text{NaOH}$ -ի  $0,1$  Ն լուծույթի մեկ միլիլիտրին համապատասխանում է  $1,082$  մգ բոր: Բորի որոշման քացարձակ ճշտությունը  $\pm 0,20\%$  է:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Ղ. Ա. Ա. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 341 (1959); 14, 35 (1961); 15, 127 (1962); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 343 (1960); А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 561 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 441 (1961); А. А. Абрамян, М. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 128 (1969).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.69+547.655.6

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ  
 β-(1-НАФТИЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Л. МНДЖОЯН и В. Е. БАДАЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

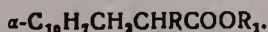
Для изучения зависимости между строением и спазмолитической активностью получен ряд аминокэфиров α-замещенных β-(1-нафтил)пропионовых кислот. Разработан метод синтеза 5- и 4,5-замещенных фурфурилхлоридов.

Табл. 7, библиограф. ссылок 26.

За последнее время появилось много работ, посвященных синтезу биологически активных соединений, содержащих в качестве основного элемента α-замещенные нафталиновые структуры [1—8].

Результаты фармакологических исследований показали, что такие соединения обладают большим спектром биологического воздействия — от нейростимулирующего до спазмолитического. Авторы отмечают, что замена бензольного кольца нафталиновым резко повышает биологическую активность соединений [1, 2]. В исследованных соединениях были препараты активнее папаверина в 30—40 раз [3], аспирина — в 2—3 раза [1], эфиров л-хлорфеноксисукусной кислоты (психостимулятор) — в 5—10 раз [2] и т. д.

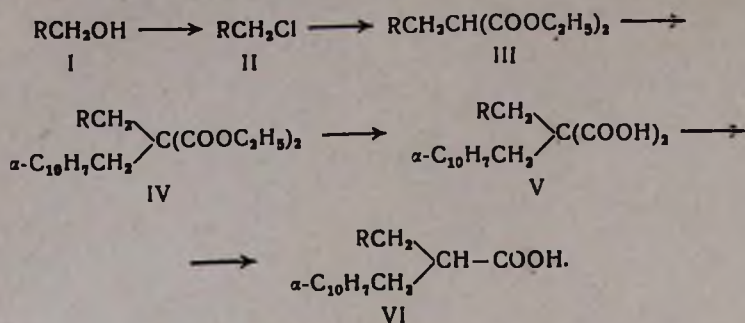
В продолжение исследований по синтезу спазмолитических препаратов был получен ряд аминокэфиров α-замещенных β-(1-нафтил)-пропионовых кислот общей формулы:



В качестве аминокислот были использованы α,β-диметил-γ-диметил- и -диэтиламинопропанола, хорошо зарекомендовавшие себя в синтезе таких ганглиолитиков как ганглерон и кватерон [9].

Для изучения зависимости между строением и спазмолитической активностью аминокэфиров в α-положение кислотной части введены незамещенный, гидрированный и 5- и 4,5-замещенные фурфуроловые остатки.

Синтез исходных кислот осуществлен по схеме:



5- и 4,5-Замещенные фурфуроловые спирты получены с удовлетворительными выходами восстановлением алюмогидридом лития алкиловых эфиров соответствующих фуран-2-карбоновых кислот (табл. 1). Для сравнения бензфурфуроловый спирт был получен восстановлением алюмогидридом лития как кумариловой кислоты [16], так и ее этилового эфира. В обоих случаях выход был почти одинаковым — порядка 80—85%.

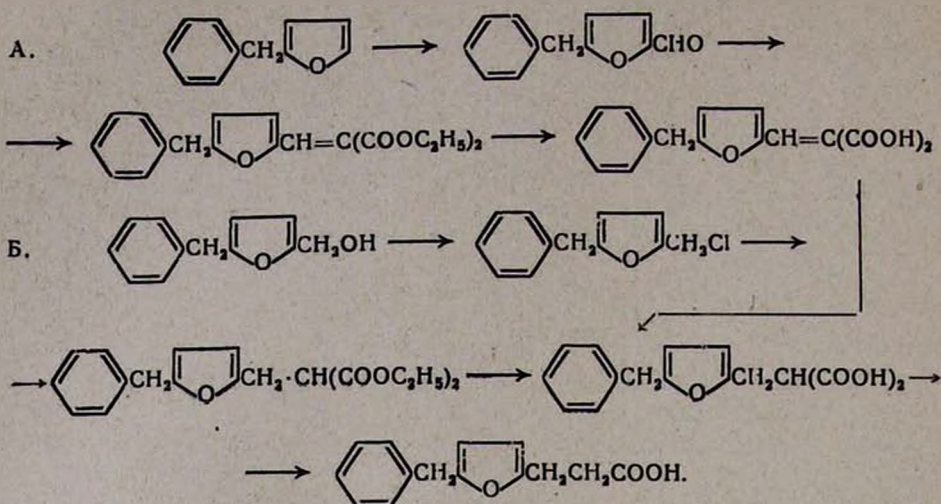
Действием на спирты I хлористым тионилем в среде абсолютного эфира получены соответствующие хлориды II. Из полученных хлоридов в литературе описаны хлористый фурфурил [17] и 5-метилфурфурилхлорид [18, 19].

Метод получения хлористого фурфурила разработан достаточно хорошо, в то время как метод получения 5-метильного производного требовал значительной доработки, так как 5-метилфурфурилхлорид получался не всегда [18]. Исследование взаимодействия 5- и 4,5-замещенных фурфуроловых спиртов с хлористым тионилом показало, что выход хлорида сильно зависит от температуры, причем оптимальная температура ограничена интервалом в несколько градусов — при температурах ниже оптимальной реакция не протекает, а выше — происходит осмоление. Оптимальные температуры сугубо специфичны: так, для 5-метильного производного она равна 2°, а не —15°, как указано в литературе [18, 19], 5-бензил- и 5-метил-4-бензил-замещенных — 0°, 5-*n*-метоксибензила — 5—10°, 5-*m*, *n*-диметоксибензила — 5°, а 4,5-диметилзамещенного — 10°.

Проведение реакции при указанных оптимальных температурах обеспечивает выходы порядка 40—70%. Все 4- и 4,5-замещенные фурфурилхлориды нестойки и осмоляются не только при нагревании, но и в отсутствии растворителя. Попытки перегнать хлориды даже при 0,05 мм не имели успеха; поэтому для дальнейших реакций использовались концентрированные эфирные растворы.

В виду того, что хлориды не перегонялись и отпадала возможность аналитического контроля, был осуществлен встречный синтез β-(5-бензилфуран-2)пропионовой кислоты (А, Б).





Метод А связан с трудностью получения соответствующих альдегидов, сложностью разделения продуктов восстановления, а при получении дизамещенных малоновых эфиров — многостадийностью. Метод Б значительно проще и доступнее. Синтезированные обоими методами образцы 5-бензилфурфурилмалоната оказались идентичными по своим физико-химическим показателям, а 5-бензилфуран-2-пропионовая кислота имела т. пл. 49—50° и при смешении не давала температурной депрессии.

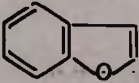
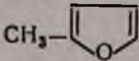
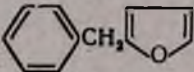
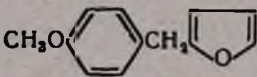
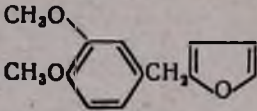
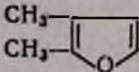
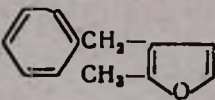
Мономалоновые производные (табл. 2) получены обычным методом из соответствующих хлоридов. В случае тетрагидрофурфурильного производного использован бромид, так как хлорид не вступает в реакцию малонового синтеза [20]. Введение второго радикала —  $\alpha$ -нафтилметила — протекало гладко и с хорошими выходами (табл. 3). После омыления и декарбоксилирования монокислоты выделялись из реакционной смеси перегонкой в глубоком вакууме (табл. 4).

Хлорангидриды кислот неустойчивее соответствующих кислот, они перегоняются с трудом, с небольшим первоначальным разложением (табл. 5).

Для биологических испытаний получены четвертичные соли аминоэфиров (табл. 6, 7) — гидрохлориды и йодалкилаты. Гидрохлориды гигроскопичны, хорошо растворимы в воде. Йодалкилаты — низкоплавкие или некристаллизующиеся в отсутствие абсолютного эфира вещества.

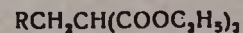
Бумажная хроматография кислот в системе растворителей аммиачная вода—вода—этиловый спирт в соотношении 1:3:16 показала их удовлетворительную чистоту. Значения  $R_f$  приведены в таблице 4.

ИК и УФ спектроскопия кислот подтвердила наличие соответствующих групп и заместителей.

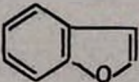
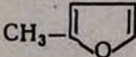
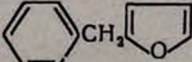
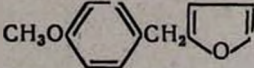
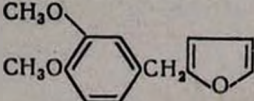
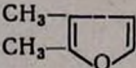
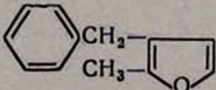
| R                                                                                   | Молекулярная формула | Выход, % |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------|
|    | $C_{16}H_{18}O_5$    | 67,8     |
|    | $C_{13}H_{18}O_5$    | 37,7*    |
|    | $C_{18}H_{22}O_5$    | 55,6*    |
|    | $C_{20}H_{24}O_8$    | 54,7*    |
|    | $C_{21}H_{26}O_7$    | 44,1*    |
|   | $C_{14}H_{20}O_5$    | 30,8*    |
|  | $C_{20}H_{24}O_5$    | 58,9*    |

\* Выход рассчитан на исходный спирт.

Таблица 2



| Т. кип.,<br>°С/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $MR_D$   |           | А н а л и з, % |           |          |           |
|-------------------|------------|------------|----------|-----------|----------------|-----------|----------|-----------|
|                   |            |            | найденно | вычислено | С              |           | Н        |           |
|                   |            |            |          |           | найденно       | вычислено | найденно | вычислено |
| 179—182/3         | 1,1650     | 1,5170     | 75,39    | 74,77     | 66,36          | 66,22     | 6,07     | 6,22      |
| 132—135/3         | 1,0810     | 1,4491     | 63,11    | 64,05     | 60,96          | 61,43     | 6,83     | 7,14      |
| 201—203/3         | 1,1061     | 1,5124     | 89,69    | 88,16     | 69,30          | 69,09     | 6,84     | 6,71      |
| 222—224,1         | 1,1321     | 1,5177     | 96,42    | 94,42     | 66,24          | 66,61     | 6,78     | 6,72      |
| 236—238/1         | 1,1649     | 1,5288     | 103,33   | 100,68    | 64,80          | 64,58     | 6,70     | 6,72      |
| 152—154/3         | —          | —          | —        | —         | 62,39          | 62,68     | 7,62     | 7,47      |
| 204—206,1         | 1,1182     | 1,5201     | 94,20    | 92,78     | 70,00          | 69,74     | 7,03     | 7,02      |

| R                                                                                   | Молекулярная формула | Выход, % |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------|
|    | $C_{21}H_{16}O_5^*$  | 83,0     |
|    | $C_{24}H_{26}O_5$    | 77,5     |
|    | $C_{30}H_{30}O_5$    | 74,6     |
|    | $C_{32}H_{32}O_6^*$  | 74,8     |
|   | $C_{32}H_{34}O_7^*$  | 64,9     |
|  | $C_{28}H_{28}O_5^*$  | 55,3     |
|  | $C_{31}H_{32}O_5^*$  | 63,5     |

\* Вязкая жидкость.

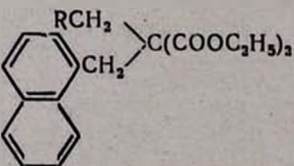


Таблица 3

676

| Т. кип.,<br>°C/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $M_{RD}$ |           | А н а л и з, % |           |         |           |
|-------------------|------------|------------|----------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|
|                   |            |            | найдено  | вычислено | С              |           | Н       |           |
|                   |            |            |          |           | найдено        | вычислено | найдено | вычислено |
| 254—256/1,0       | —          | —          | —        | —         | 75,22          | 75,33     | 6,27    | 6,08      |
| 222—225/1,0       | 1,1808     | 1,5560     | 107,38   | 108,11    | 73,32          | 73,13     | 6,48    | 6,63      |
| 282—284/1,0       | 1,1732     | 1,5772     | 132,96   | 132,22    | 76,29          | 76,57     | 6,72    | 6,43      |
| 302—303/0,8       | —          | —          | —        | —         | 74,41          | 74,37     | 6,37    | 6,44      |
| 307—309/0,6       | —          | —          | —        | —         | 72,62          | 72,45     | 6,84    | 6,45      |
| 233—235/1,0       | —          | —          | —        | —         | 73,80          | 73,51     | 7,00    | 6,90      |
| 297—299/1,0       | —          | —          | —        | —         | 76,70          | 76,82     | 6,94    | 6,66      |

А. Л. Милжов, В. Е. Бадалян

## Экспериментальная часть

5- и 4,5-Замещенные фурфуроловые спирты (I) получены восстановлением алюмогидридом лития метиловых эфиров соответствующих фуран-2-карбоновых кислот [10—13, 15, 22—24], аналогично 5-метил и 5-бензилфурфуроловому спирту [12, 14] (табл. 1).

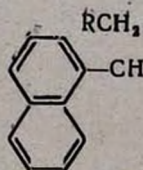
*5- и 4,5-Замещенные фурфурилхлориды (II).* К смеси 0,2 моля соответствующего фурфуролового спирта, 0,24 моля сухого пиридина, 100 мл абсолютного эфира при охлаждении до оптимальной температуры и интенсивном перемешивании прибавляют 0,22 моля хлористого тионила в 100 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления перемешивают еще 1 час, жидкость декантируют, а осадок несколько раз промывают абсолютным эфиром. Эфирный раствор при охлаждении ледяной водой обрабатывают 25 мл 50%-ного раствора едкого кали. Эфирный раствор декантируют, сушат прокаленным сульфатом натрия и концентрируют в вакууме на холоду до объема 80—100 мл. Ввиду того, что 5- и 4,5-замещенные фурфурилхлориды осмоляются при нагревании, для дальнейшей реакции используется свежеконцентрированный эфирный раствор.

Хлористый бензофурфурил, -фурфурил и бромистый тетрагидрофурфурил получены описанными в литературе методами [16, 17, 20].

*Монозамещенные малонаты (III).* К алкоголяту натрия, полученному из 0,2 г-ат. натрия и 150 мл свежеприготовленного абсолютного этилового спирта, прибавляют 0,3 моля диэтилмалоната и через 30 минут при охлаждении ледяной водой прибавляют свежеконцентрированный эфирный раствор соответствующего фурфурилхлорида, полученный при хлорировании 0,2 моля спирта. Смесь оставляют на ночь, кипятят 4 часа, отгоняют растворитель, к остатку добавляют 200 мл воды и вещество экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2). Тетрагидрофурфурил-, фурфурил- и  $\alpha$ -нафтилметилмалонаты получены описанными в литературе методами [20—22].

*Дизамещенные малонаты (IV).* К алкоголяту натрия, полученному из 0,2 молей натрия и 150 мл абсолютного спирта, прибавляют 0,2 моля монозамещенного малоната, кипятят 3 часа и по охлаждении прибавляют 0,21 моля  $\alpha$ -хлорметилнафталина [25]. Смесь кипятят 12 часов и по охлаждении вливают в воду. Экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

*$\alpha$ -Замещенные  $\beta$ -(1-нафтил)пропионовые кислоты (VI).* К 0,2 моля диэтилового эфира дизамещенной малоновой кислоты приливают 200 мл 15%-ного водно-спиртового раствора едкого кали. Кипятят 12 часов, вливают в воду, экстрагируют эфиром. К водному слою прибавляют 250 мл эфира и подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой; выделившуюся кислоту экстрагируют эфиром, су-



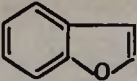
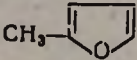
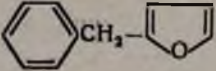
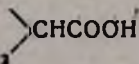
| R                                                                                   | Молекулярная формула                        | Выход, % |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------|
| 1                                                                                   | 2                                           | 3        |
|    | $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3^*$    | 82,6     |
|    | $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3^{**}$ | 79,3     |
|    | $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$      | 71,5     |
|   | $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$      | 73,0     |
|  | $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$      | 75,2     |

Таблица 4



| Т. кип.,<br>°C/мм | Т. пл.,<br>°C | А н а л и з, % |                |              |                | R <sub>f</sub> |
|-------------------|---------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
|                   |               | С              |                | Н            |                |                |
|                   |               | най-<br>дено   | вычис-<br>лено | най-<br>дено | вычис-<br>лено |                |
| 4                 | 5             | 6              | 7              | 8            | 9              | 10             |
| 225—226/3,0       | —             | —              | —              | —            | —              | 0,57           |
| 218—220/3,0       | 72—74         | —              | —              | —            | —              | 0,74           |
| 259—261/3,0       | 111—112       | 80,30          | 79,98          | 5,59         | 5,49           | 0,68           |
| 228—230/3,0       | 68—70         | 77,74          | 77,52          | 6,44         | 6,16           | 0,80           |
| 280—283/1,0       | 70—72         | 81,40          | 81,04          | 6,12         | 5,99           | 0,73           |

| 1                                     | 2                 | 3    |
|---------------------------------------|-------------------|------|
| <chem>COc1ccc(cc1)Cc2ccoc2</chem>     | $C_{26}H_{24}O_4$ | 82,5 |
| <chem>COc1cc(Cc2ccoc2)ccc1OC</chem>   | $C_{27}H_{22}O_5$ | 74,2 |
| <chem>CC1=CC=CC=C1Cc2cc(C)oc2C</chem> | $C_{20}H_{20}O_2$ | 55,4 |
| <chem>Cc1ccccc1Cc2cc(C)oc2</chem>     | $C_{26}H_{24}O_2$ | 70,5 |

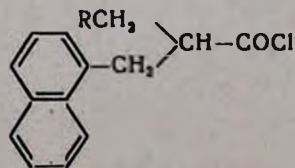
\* Описан в литературе [5].

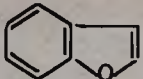
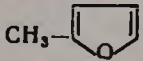
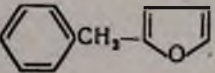
\*\* Описан в литературе [1].

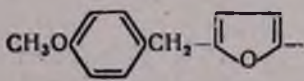
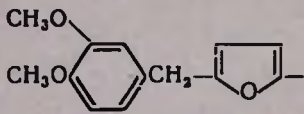
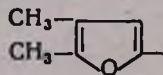
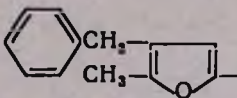
Продолжение таблицы 4

| 4           | 5     | 6     | 7     | 8    | 9    | 10   |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 274—276/0,4 | —     | 80,13 | 79,98 | 6,31 | 6,04 | 0,90 |
| 285—288/0,4 | 61—62 | 75,07 | 75,34 | 6,29 | 6,11 | 0,82 |
| 230—232/1,0 | —     | 78,26 | 77,91 | 6,80 | 6,53 | 0,82 |
| 264—266/0,4 | 51—52 | 81,07 | 81,22 | 6,22 | 6,30 | 0,85 |

Таблица 5



| R                                                                                 | Молекулярная<br>формула                    | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | МК <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |           |         |           |         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------|-------------------|------------|------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|                                                                                   |                                            |          |                   |            |            | найдено         | вычислено | C              |           | H       |           | Cl      |           |
|                                                                                   |                                            |          |                   |            |            |                 |           | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| 1                                                                                 | 2                                          | 3        | 4                 | 5          | 6          | 7               | 8         | 9              | 10        | 11      | 12        | 13      | 14        |
|  | $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}_2^*$ | 74,2     | 201—202/1,0       | —          | —          | —               | —         | 71,19          | 71,43     | 6,60    | 6,32      | 12,06   | 11,70     |
|  | $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$   | 78,2     | 190—192/1,0       | 1,2017     | 1,6007     | 80,58           | 80,70     | 72,12          | 72,38     | 5,14    | 5,06      | 11,70   | 11,86     |
|  | $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClO}_2^*$ | 80,6     | 228—230/1,0       | —          | —          | —               | —         | 76,05          | 75,75     | 5,02    | 4,91      | 9,95    | 10,17     |
|  | $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$   | 70,5     | 202—204/1,0       | 1,1781     | 1,5826     | 88,69           | 86,59     | 73,17          | 72,93     | 5,35    | 5,48      | 10,70   | 10,35     |
|  | $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClO}_2^*$ | 87,3     | 277—280/1,0       | —          | —          | —               | —         | 77,49          | 77,23     | 5,22    | 5,43      | 9,28    | 9,12      |

| 1                                                                                 | 2                     | 3    | 4             | 5 | 6 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------|---------------|---|---|
|  | $C_{28}H_{23}ClO_3^*$ | 75,0 | 280—282/0,6** | — | — |
|  | $C_{27}H_{23}ClO_4^*$ | 69,4 | 285—286/0,4** | — | — |
|  | $C_{20}H_{19}ClO_2^*$ | 72,6 | 210—212/1,0   | — | — |
|  | $C_{30}H_{23}ClO_3^*$ | 74,1 | 253—255/0,6** | — | — |

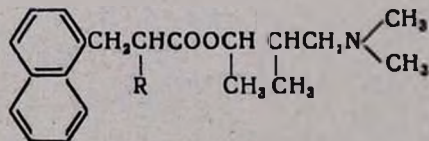
\* Вязкая жидкость.

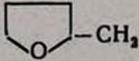
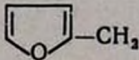
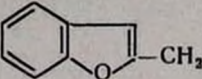
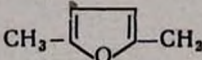
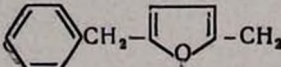
\*\* Перегоняется с разложением.

Продолжение таблицы 5

| 7 | 8 | 9     | 10    | 11   | 12   | 13    | 14    |
|---|---|-------|-------|------|------|-------|-------|
| — | — | 74,33 | 74,57 | 5,97 | 5,53 | 8,61  | 8,46  |
| — | — | 72,07 | 72,24 | 6,03 | 5,62 | 7,81  | 7,90  |
| — | — | 73,67 | 73,50 | 6,19 | 5,86 | 11,12 | 10,85 |
| — | — | 77,25 | 77,50 | 6,01 | 5,76 | 9,07  | 8,80  |

Таблица 6



| R                                                                                 | Молекулярная<br>формула                           | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |           |          |           |          |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------|-------------------|------------|------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
|                                                                                   |                                                   |          |                   |            |            | найденно        | вычислено | С              |           | Н        |           | N        |           |
|                                                                                   |                                                   |          |                   |            |            |                 |           | найденно       | вычислено | найденно | вычислено | найденно | вычислено |
| 1                                                                                 | 2                                                 | 3        | 4                 | 5          | 6          | 7               | 8         | 9              | 10        | 11       | 12        | 13       | 14        |
| H                                                                                 | C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>   | 90,6     | 182—183/1,0       | 1,0240     | 1,5415     | 96,22           | 93,42     | 76,40          | 76,60     | 8,91     | 8,70      | 4,67     | 4,47      |
|  | C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>3</sub> * | 46,3     | 233—235/1,0       | —          | —          | —               | —         | 75,21          | 75,54     | 9,03     | 8,87      | 3,67     | 3,52      |
|  | C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub>   | 84,7     | 226—227/1,0       | 1,0649     | 1,5448     | 116,71          | 115,02    | 76,38          | 76,29     | 7,85     | 7,95      | 3,70     | 3,56      |
|  | C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub> * | 88,3     | 261—262/1,0       | —          | —          | —               | —         | 78,77          | 78,55     | 7,79     | 7,49      | 3,28     | 3,15      |
|  | C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub>   | 82,5     | 233—234/1,0       | 1,0571     | 1,5481     | 122,30          | 119,64    | 76,90          | 76,64     | 7,86     | 8,16      | 3,81     | 3,41      |
|  | C <sub>32</sub> N <sub>37</sub> NO <sub>3</sub> * | 76,3     | 280—282/0,8       | —          | —          | —               | —         | 79,22          | 79,49     | 7,93     | 7,70      | 3,10     | 2,89      |

| 1                                           | 2                    | 3    | 4           | 5 |
|---------------------------------------------|----------------------|------|-------------|---|
| <chem>COc1ccccc1CC2=CC=CC=C2O</chem>        | $C_{33}H_{39}NO_4^*$ | 77,3 | 304—305/0,6 | — |
| <chem>COc1ccc(cc1CC2=CC=CC=C2O)OC</chem>    | $C_{34}H_{41}NO_5^*$ | 74,1 | 302—304/0,4 | — |
| <chem>CC1=CC=CC=C1CC2=CC=CC=C2OC(C)C</chem> | $C_{27}H_{35}NO_3^*$ | 70,8 | 239—240/1,0 | — |
| <chem>c1ccccc1CC2=CC=CC=C2OC(C)C</chem>     | $C_{33}H_{39}NO_3^*$ | 76,3 | 248—250/0,2 | — |

\* Вязкая жидкость.

Продолжение таблицы 6

| 6 | 7 | 8 | 9     | 10    | 11   | 12   | 13   | 14   |
|---|---|---|-------|-------|------|------|------|------|
| — | — | — | 76,85 | 77,17 | 7,43 | 7,65 | 3,04 | 2,72 |
| — | — | — | 74,83 | 75,11 | 8,01 | 7,60 | 2,79 | 2,58 |
| — | — | — | 77,21 | 76,93 | 8,60 | 8,37 | 3,10 | 3,32 |
| — | — | — | 79,94 | 79,66 | 8,23 | 7,89 | 3,10 | 2,81 |

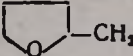
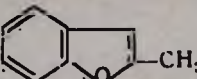
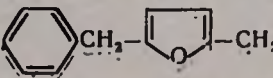
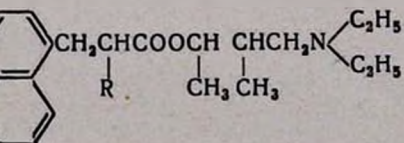
| R                                                                                   | Молекулярная формула |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1                                                                                   | 2                    |
| H                                                                                   | $C_{22}H_{31}NO_2$   |
|    | $C_{27}H_{39}NO_3^*$ |
|   | $C_{27}H_{35}NO_3$   |
|  | $C_{31}H_{37}NO_3^*$ |
|  | $C_{28}H_{37}NO_3$   |
|  | $C_{34}H_{41}NO_3^*$ |

Таблица 7



| Выход, % | Т. кип.<br>°C/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $MR_D$  |           | А н а л и з, % |           |         |           |         |           |
|----------|------------------|------------|------------|---------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|          |                  |            |            | найдено | вычислено | С              |           | Н       |           | N       |           |
|          |                  |            |            |         |           | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| 3        | 4                | 5          | 6          | 7       | 8         | 9              | 10        | 11      | 12        | 13      | 14        |
| 89,8     | 188—190/1,0      | 1,0072     | 1,5332     | 105,26  | 102,66    | 77,60          | 77,40     | 9,40    | 9,14      | 3,87    | 4,10      |
| 42,7     | 240—241/1,0      | —          | —          | —       | —         | 76,05          | 76,18     | 9,36    | 9,25      | 3,47    | 3,29      |
| 81,3     | 233—234/1,0      | 1,0434     | 1,5321     | 125,22  | 124,27    | 76,50          | 76,92     | 8,65    | 8,37      | 3,54    | 3,33      |
| 85,1     | 270—271/1,0      | —          | —          | —       | —         | 78,80          | 78,94     | 8,06    | 7,91      | 3,03    | 2,97      |
| 83,1     | 240—241/1,0      | 1,0446     | 1,5420     | 131,24  | 128,87    | 77,45          | 77,20     | 8,51    | 8,56      | 2,95    | 3,22      |
| 79,5     | 287—288/0,8      | —          | —          | —       | —         | 80,15          | 79,81     | 7,96    | 8,07      | 2,48    | 2,74      |

| 1                                   | 2                    | 3    | 4           | 5 | 6 |
|-------------------------------------|----------------------|------|-------------|---|---|
| <chem>COc1ccc(cc1)Cc2ccoc2</chem>   | $C_{35}H_{43}NO_4^*$ | 78,7 | 310—311/0,6 | — | — |
| <chem>COc1cc(OC)ccc1Cc2ccoc2</chem> | $C_{36}H_{45}NO_5^*$ | 76,8 | 308—310/0,4 | — | — |
| <chem>Cc1cc(C)oc1Cc2ccccc2</chem>   | $C_{29}H_{39}NO_3^*$ | 72,7 | 240—242/0,8 | — | — |
| <chem>Cc1cc(C)oc1Cc2ccccc2</chem>   | $C_{35}H_{43}NO_3^*$ | 68,3 | 255—256/0,2 | — | — |

\* Вязкая жидкость.

Продолжение таблицы 7

| 7 | 8 | 9     | 10    | 11   | 12   | 13   | 14   |
|---|---|-------|-------|------|------|------|------|
| — | — | 77,31 | 77,52 | 7,96 | 8,00 | 2,84 | 2,58 |
| — | — | 75,93 | 75,62 | 8,15 | 7,93 | 2,78 | 2,45 |
| — | — | 77,80 | 77,46 | 9,04 | 8,75 | 3,41 | 3,12 |
| — | — | 80,26 | 79,94 | 8,31 | 8,25 | 2,51 | 2,67 |

шат сульфатом натрия, отгоняют растворитель, а остаток декарбосилируют в атмосфере азота при  $180-200^\circ$  в течение 2 часов. Монокарбоновую кислоту перегоняют в вакууме (табл. 4).

**Хлорангидриды.** К раствору 0,1 моля кислоты в 150 мл абсолютного бензола приливают 0,13 моля хлористого тионила, кипятят 4 часа, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в глубоком вакууме (табл. 5).

**Аминоэфиры.** К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 100 мл абсолютного бензола приливают 0,12 моля аминокспирта в 30 мл абсолютного бензола. Кипятят 4 часа, подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой и экстрагируют водой. Водный слой подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра. Аминоэфир экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 6, 7).

**Диэтиловый эфир 5-бензилфурфурилиденмалоновой кислоты.** Получен аналогично диэтиловому эфиру фурфурилиденмалоновой кислоты [26]. Выход 62%; т. кип.  $220-222^\circ/1 \text{ мм}$ ; т. пл.  $43-44^\circ$ . Найдено %: С 69,27; Н 6,41. Вычислено %: С 69,52; Н 6,13.

**5-Бензилфурфурилиденмалоновая кислота.** Получена омылением ее диэтилового эфира. Выход 95,2%; т. пл.  $167^\circ$  (с разложением). Найдено %: С 66,25; Н 4,32. Вычислено %: С 66,18; Н 4,44.

**5-Бензилфурфурилмалоновая кислота.** Метод А. Получена восстановлением натриевой соли 5-бензилфурфурилиденмалоновой кислоты амальгамой натрия. Взято кислоты 0,2 моля, 2%-ой амальгамы натрия 1,0 кг. Выход 86,5%; т. пл.  $136-137^\circ$ .

Метод Б. Получена омылением диэтилового эфира 5-бензилфурфурилмалоновой кислоты. Выход 87,0%; т. пл.  $136-137^\circ$ .

**$\beta$ -(5-Бензилфуран-2)пропионовая кислота.** Получена декарбосилированием 5-бензилфурфурилмалоновой кислоты, полученной как по методу А, так и по методу Б. Выход 85—88%; т. пл.  $49-50^\circ$ . Найдено %: метод А С 73,23; Н 6,08; метод Б С 73,18; Н 6,21. Вычислено %: С 73,03; Н 6,13.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ $\beta$ -(1-ԱՆՖԹԻԼ)-ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՔՎԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ:

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կառուցվածքի և սպազմոլիտիկ հատկությունների միջև եղած կապը լուսամասերելու նպատակով սինթեզված են մի շարք  $\alpha$ -տեղակալված  $\beta$ -(1-նաֆթիլ)-պրոպիոնաթթուների ամինոէսթերներ, Այդ թթուները ստացված են մալոնալին սինթեզի միջոցով, Մշակված է 5- և 4,5-տեղակալված ֆուրֆուրիլբուրիդների սինթեզի եղանակ,

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Szarvasi, L. Neuvy, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 1343.
2. M. Delepine, E. Szarvasi, L. Neuvy, L. Fontaine, C. r., 260, 921 (1965).
3. M. Delepine, E. Szarvasi, M. Balssat, L. Fontaine, C. r., 269, 3095 (1965).
4. E. Szarvasi, M. Balssat, L. Fontaine, M. Grand, Bull. Soc., chim. Fr., 1966, 1838.
5. Lipha, Бельг. пат., 613, 547 (1962); С. А., 58, 1435 (1963).
6. Lipha, Франц. пат., 1.289.597 (1962); С. А., 57, 16 563 (1962).
7. Lipha, Франц. пат., М 1318 (1962); С. А., 58, 506 (1963).
8. E. Szarvasi, L. Neuvy, L. Fontaine, Bull. Soc. Chim. Fr., 1963, 1181.
9. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР, 24, 105 (1957).
10. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, там же, 17, 101 (1953).
11. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, там же, 17, 166 (1953).
12. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, там же, 25, 277 (1957).
13. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, Э. А. Маркарян, там же, 17, 164 (1953).
14. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, Э. А. Маркарян, там же, 25, 201 (1957).
15. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Калайджян, Л. Э. Казарян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 175 (1963).
16. R. Gaertner, J. Am. Chem. Soc., 73, 4400 (1951).
17. W. Kirner, J. Am. Chem. Soc., 50, 1955 (1928).
18. T. Reichstein, H. Zschokke, Helv. Chim. Acta, 15, 249 (1932).
19. E. Scott, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 54, 2549 (1932).
20. G. Barger, R. Robinson, L. Smith, J. Am. Chem. Soc., 59, 718 (1937).
21. W. Kirner, G. Richter, J. Am. Chem. Soc., 51, 3131 (1929).
22. L. Fieser, M. Gates, J. Am. Chem. Soc., 62, 2335 (1940).
23. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, 12, 435 (1959).
24. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Р. С. Оганесян, А. С. Аджибекян, С. Г. Карагезян, В. Г. Сарафян, Арм. хим. ж. (в печати).
25. A. Catbron, Can. J. Research, 17, 13, 10 (1939).
26. B. Wojciek, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 2424 (1934).

## ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ

XVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\beta$ -ХЛОРЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
СУЛЬФОКИСЛОТ С АМИНАМИ

А. А. СТЕПАНЯН, С. Г. АГАБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 8 VII 1967

С целью синтеза  $\beta$ -аминоэтиловых эфиров сульфокислот изучена реакция  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров ряда алкан- и бензолсульфокислот с вторичными аминами (диметиламин, диэтиламин, пиперидин). Показано, что в зависимости от природы амина и кислотного радикала сульфозфира, а также способа обработки продуктов реакции преобладает образование  $\beta$ -аминоэтилового сульфозфира, его гидрохлорида или продуктов расщепления. Взаимодействием  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с пиридином получены соответствующие четвертичные соли.

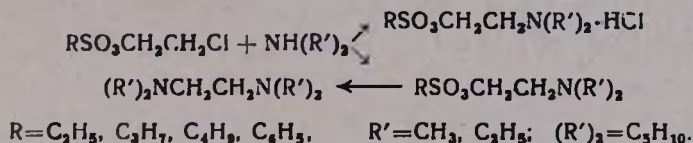
Табл. 2, библиографические ссылки 7.

Ранее был получен ряд  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот, которые проявили акарицидную активность [1]. Целью настоящей работы является синтез аминоэфиров сульфокислот с различными радикалами в сульфокислотной и аминоспиртовой части молекулы, для выяснения их влияния на биологическую активность сульфозэфиров.

Известно, что многие эфиры алкансульфокислот, в особенности этиловые, содержащие  $\beta$ -заместители, обладают ценными свойствами, в том числе и антиканцерогенным действием. В литературе описан метод получения отдельных  $\beta$ -аминоэтиловых сульфозэфиров из соответствующих аминоэтанола и хлорангидридов сульфокислот [2]. Некоторые  $\beta$ -аминоэтиловые эфиры сульфокислот получены в виде солей с сульфокислотой, при взаимодействии гидрохлоридов соответствующих  $\beta$ -хлорэтиламинов с серебряной солью сульфокислоты или  $\beta$ -аминоэтанола с сульфохлоридами [3].

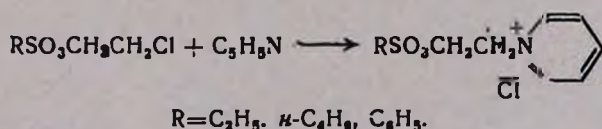
Взаимодействие  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот [1, 4] с различными аминами могло бы явиться удобным методом синтеза  $\beta$ -аминоэтиловых эфиров сульфокислот. Нам казалось вероятным, что при этом, наряду с ожидаемыми  $\beta$ -аминоэтиловыми эфирами или их гидрохлоридами, могли образоваться продукты их расщепления, аналогично реакциям  $\beta$ -хлорэтиловых сульфозэфиров с роданистым [5] и фтористым [1] калием. Наши опыты показали, что при взаимодействии  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот (этан-, пропан-, бутан-, бензол-) с вторичными аминами (диметил-, диэтиламин, пиперидин) в зависимости от природы амина и кислотного радикала сульфозфира,

а также способа выделения продуктов реакции преобладает образование  $\beta$ -аминосульфозфира, его гидрохлорида или продукта расщепления —  $N,N,N',N'$ -тетраалкилэтилендиамина:



При взаимодействии  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров этан-, пропан- и бутансульфокислот с диэтиламино в бензоле оседает гидрохлорид диэтиламина. Перегонкой фильтратов получены  $N,N,N',N'$ -тетраэтилэтилендиамин и  $\beta$ -диэтиламиноэтиловый сульфозфир, причем выход последнего возрастает с увеличением алкильного радикала. Если реакционную смесь обработать щелочью, единственным аминным продуктом реакции является тетраэтилэтилендиамин. В противоположность  $\beta$ -хлорэтиловым эфирам алифатических сульфокислот, при взаимодействии  $\beta$ -хлорэтилового эфира бензосульфокислоты с диэтиламино получен, в основном, аминозфир. То же наблюдается и в случае диметиламина. На примере конденсации  $\beta$ -хлорэтилового эфира бутансульфокислоты с пиперидином было показано, что при обработке реакционной смеси щелочью образуется дипиперидилэтан. Пиперидинэтиловый эфир бутансульфокислоты удалось выделить в виде гидрохлорида.

Взаимодействием  $\beta$ -хлорэтиловых сульфозэфиров с эквимолекулярным количеством пиридина синтезированы четвертичные соли аминозэфиров.



### Экспериментальная часть

Исходные  $\beta$ -хлорэтиловые сульфозэфиры получены ранее описанным способом [1] — взаимодействием этиленхлоргидрина с соответствующими сульфохлоридами в присутствии пиридина или водного раствора едкого натра.

**Взаимодействие  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с диэтиламино.** Раствор 0,1 моля сульфозфира и 18,25 г (0,25 моля) диэтиламина в 50 мл сухого бензола кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 4—6 часов. Обработку реакционной смеси производили двумя способами.

1. После охлаждения реакционную смесь фильтровали. В случае  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров этан-, пропан- и бутансульфокислот получили кристаллы гидрохлорида диэтиламина. Фильтраты упаривали и остаток перегоняли в вакууме. Получали две фракции: а) низкокипящая —

N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин; б) высококипящая, представляющая собой соответствующий аminosульфозфир.

В случае  $\beta$ -хлорэтилового эфира этансульфокислоты практически единственным продуктом реакции явился тетраэтилэтилендиамин с т. кип.  $78-80^\circ/15$  мм;  $d_4^{20}$  0,8270;  $n_D^{20}$  1,4350;  $MR_D$  найдено 54,61; вычислено 53,42. Найдено %: С 69,70; Н 13,80; N 15,93.  $C_{10}H_{24}N_2$ . Вычислено %: С 69,70; Н 14,03; N 16,26. Т. пл. дигидрохлорида  $183-185^\circ$ ; по литературным данным —  $187^\circ$  [6].

При взаимодействии  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров пропан- и бутансульфокислот с диэтиламином наряду с тетраэтилэтилендиамином получены соответствующие сульфозфиры—диэтиламиноэтиловый эфир пропансульфокислоты с т. кип.  $275^\circ/15$  мм. Выход 30%. Найдено %: S 14,80; N 6,60.  $C_6H_{11}SO_3N$ . Вычислено %: S 14,36; N 6,28.

Диэтиламиноэтиловый эфир бутансульфокислоты с т. кип.  $260^\circ/3$  мм. Выход 36%;  $n_D^{20}$  1,4498;  $d_4^{20}$  1,0255;  $MR_D$  найдено 62,18; вычислено 62,67. Найдено %: S 13,50; N 5,80.  $C_{10}H_{23}SO_3N$ . Вычислено %: S 13,50; N 5,90.

В случае  $\beta$ -хлорэтилового эфира бензолсульфокислоты выпавшие кристаллы представляли собою гидрохлорид аминоэфира с т. пл.  $105-107^\circ$ . Выход 85%; Найдено %: S 11,29; Cl 11,70.  $C_{12}H_{19}SO_3N \cdot HCl$ . Вычислено %: S 10,91; Cl 12,06.

2. Реакционную смесь обработали насыщенным раствором поташа, выделившиеся амины экстрагировали эфиром, экстракты высушили над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира в вакууме водоструйного насоса (с целью удаления диэтиламина) остаток перегнали в вакууме; во всех случаях получили тетраэтилэтилендиамин.

*Взаимодействие  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с диметиламином.* Раствор 0,1 моля сульфозфира в насыщенном бензольном растворе диметиламина, содержащем 11,25 г (0,25 моля) амина, оставляли на ночь. Затем нагревали на водяной бане 4 часа. Выделенные кристаллы промывали абсолютным бензолом. Они представляют собой гидрохлориды аминоэфиров (см. табл. 1). В случае  $\beta$ -диметиламиноэтилового эфира этансульфокислоты обработкой гидрохлорида насыщенным водным раствором поташа выделено основание, из которого слабым нагреванием удален диметиламин. Полученный аминоэфир представляет собой вязкую жидкость, перегоняющуюся в вакууме с разложением. Выход 30%. Найдено %: S 17,84; N 7,50.  $C_8H_{15}SO_3N$ . Вычислено %: S 17,68; N 7,73.

*Взаимодействие  $\beta$ -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с пиперидином.* Реакция проводилась так, как с диэтиламином. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывали, выделяли гидрохлорид пиперидина. В случае  $\beta$ -хлорэтилового эфира бутансульфокислоты фильтрат обрабатывали двумя способами:

Таблица 1



| R                               | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная формула                                | А н а л и з, % |      |       |          |      |       |
|---------------------------------|----------|------------|-----------------------------------------------------|----------------|------|-------|----------|------|-------|
|                                 |          |            |                                                     | вычислено      |      |       | найденно |      |       |
|                                 |          |            |                                                     | Cl             | N    | S     | Cl       | N    | S     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 30       | 210—212    | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> NCI  | 16,30          | 6,43 | 14,71 | 15,90    | 6,70 | 14,50 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 36       | 212—214    | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> SO <sub>3</sub> NCI  | 14,46          | 5,70 | 13,04 | 14,60    | 6,20 | 12,80 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 43       | 221—223    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> NCI | 13,37          | 5,27 | 12,06 | 13,50    | 5,70 | 12,00 |

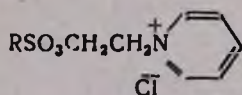
1. Фильтрат обработали насыщенным водным раствором поташа, выделенные амины экстрагировали эфиром, высушили над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получили вещество с т. кип. 102°/3 мм, которое является дипиперидилэтаном,  $n_D^{20}$  1,4860 (по лит. данным,  $n_D^{17,8}$  1,4887 [7]). Выход 26%. Найденно %: N 14,44. C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 14,27.

2. После отгонки бензола из фильтрата в вакууме водоструйного насоса (с целью удаления пиперидина) к остатку прибавили сухой эфир и осадили гидрохлорид пиперидилэтилового эфира бутансульфокислоты действием эфирного раствора хлористого водорода. Выход 40%. Найденно %: S 11,40; N 4,80; Cl 12,25. C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>SO<sub>3</sub>NCI. Вычислено %: S 11,20; N 4,90; Cl 12,43.

В случае взаимодействия β-хлорэтилового эфира бензолсульфокислоты с пиперидином выделен непосредственно гидрохлорид аминоэфира с т. пл. 104—106°. Выход 46%. Найденно %: S 10,00; N 4,70; Cl 11,50. C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>SO<sub>3</sub>N·HCl. Вычислено %: S 10,48; N 4,59; Cl 11,62.

**Взаимодействие β-хлорэтиловых эфиров сульфокислот с пиридином.** Эквимолекулярную смесь β-хлорэтилового сульфозефира и пиридина нагревали на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов. Образовавшуюся вязкую гигроскопическую массу растирали с эфиром для удаления исходных продуктов, сушили в вакуум-эксикаторе. Выходы и характеристика полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2



| R                               | Выход, % | Молекулярная формула                                | А н а л и з, % |       |          |       |
|---------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|----------------|-------|----------|-------|
|                                 |          |                                                     | вычислено      |       | найденно |       |
|                                 |          |                                                     | N              | S     | N        | S     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 88       | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> SO <sub>3</sub> NCI  | 5,56           | 12,73 | 5,62     | 12,39 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 90       | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> SO <sub>3</sub> NCI | 5,01           | 11,45 | 5,24     | 11,60 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 94       | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> SO <sub>3</sub> NCI | 4,70           | 10,69 | 4,69     | 9,90  |

## ՍՈՒԼՖՈՔՐՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

XVI. ՍՈՒԼՖՈՔՐՈՒՆԵՐԻ Բ-ՔԼՈՐԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ:

Ա. Ա. ՍՅԵՓԱՆՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սուլֆոթթուների β-ամինատթիլային էսթերներ սինթեզելու նպատակով ուսումնասիրված են ալկան- և բենզոլսուլֆոթթուների շարքի β-քլորէթիլային էսթերների ռեակցիաները կրկրորդային ամինների հետ (դիմէթիլամին, դիէթիլամին, պիպերիդին)։

Ցուլց է տրված, որ նախած ամինի և սուլֆոէսթերի թթվային ռադիկալի բնույթին՝ ինչպես նաև ռեակցիայի պրոդուկտների մշակման եղանակին, գերակշռում են β-ամինատթիլային սուլֆոէսթերի գոյացումը, նրա հիդրոքլորիդը կամ ճեղքման պրոդուկտները։ Սուլֆոէսթերների β-քլորէթիլային էսթերների և պիրիդինի փոխազդմամբ գոյանում են համապատասխան չորրորդային աղեր։

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Степанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 461 (1963).
2. A. C. Core, M. Burg, J. Am. Chem. Soc., 74, 611 (1952).
3. Англ. пат. 692445 (1953). С. А., 48, 8256 (1954).
4. C. J. Ross, W. Dawls, J. Chem. Soc., 1957, 2420; C. J. Ross, W. Dawls, Nature, 177, 995 (1956); O. Q. Fahmy, M. J. Fahmy, Nature, 177, 996 (1956).
5. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 119 (1958).
6. H. Gilman, E. M. Pickens, J. Am. Chem. Soc., 47, 251 (1925).
7. T. E. Glarke, J. Chem. Soc., 1934, 99.

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКЕТОНОВ

## IV. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 1-(*п*-АЛКОКСИФЕНИЛ)-3- -ДИМЕТИЛАМИНО- И 1-(*п*-АЛКОКСИФЕНИЛ)-1-ЦИКЛОГЕКСИЛ-3-ДИ- МЕТИЛАМИНОПРОПАНОЛОВ-1

О. Л. МНДЖОЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН, М. З. ПАХЛЕВАНЯН и С. Н. АСРЯТЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 17 I 1969

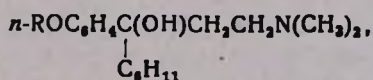
Осуществлен синтез восемнадцати новых 1-(*п*-алкоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанолов-1 и 1-(*п*-алкоксифенил)-3-диметиламинопропанолов-1. Установлена оптимальная температура образования *п*-алкоксиацетофенонов при ацилировании алкоксибензолов в присутствии фосфорной кислоты. УФ спектры показывают смещение главного максимума в сторону больших длин волн при введении алкоксильной группы в бензольное кольцо. По данным предварительных фармакологических испытаний, гидрохлориды и йодметилаты полученных аминокетонных и аминокетонных спиртов не оказывают влияния на периферические и центральные М- и Н-холинореактивные структуры. Большинство из них имеет умеренные гипотензивные свойства, а некоторые обладают местноанестезирующим действием.

Табл. 5, библиограф. ссылок 10.

Среди активных соединений, используемых при лечении паркинсонизма, в основном, находятся препараты, имеющие выраженное центральное холинолитическое действие.

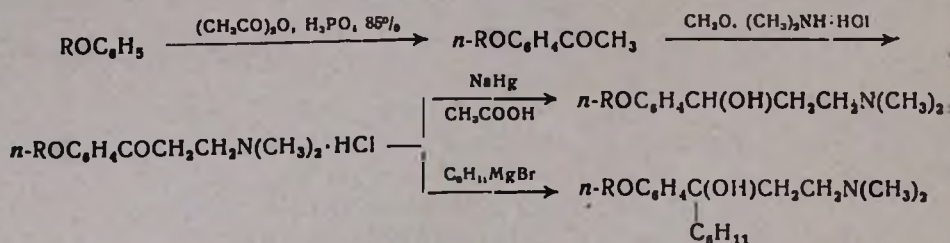
К препаратам такого типа относятся арпенал, динезин, циклодол и др. Циклодол [1] представляет собой гидрохлорид 1-фенил-1-циклогексил-3-*N*-пиперидилпропанола-1. По литературным данным, препарат оказывает сильное центральное и периферическое холинолитическое действие. В связи с периферическим действием наблюдаются побочные явления; поэтому получение избирательно действующих препаратов является необходимостью для медицинской практики.

Учитывая это обстоятельство, а также для установления влияния алкоксильной группы на фармакологическую активность циклодола были получены аминокетонные спирты следующего строения:



где  $\text{R}=\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_7$ , включая изорадикалы.

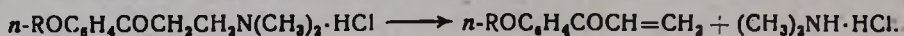
Синтез этих соединений осуществлен по следующей схеме:



Исходные *n*-алкоксиацетофеноны получены взаимодействием алкоксибензолов и уксусного ангидрида в присутствии 85%-ной ортофосфорной кислоты. Ранее этот метод использовался при получении *n*-алкоксибензофенонов [2]. Как видно из таблицы 1, результаты ацилирования удовлетворительны и с удлинением и разветвлением алкильного радикала алкоксильной группы выходы увеличиваются только при 125—130°. Дальнейшее повышение температуры положительного эффекта не дает.

При синтезе аминокетонов по реакции Манниха выходы в зависимости от изменения алкильного радикала алкоксильной группы колеблются от 45 до 80%. Полученные аминокетоны при вакуум-перегонке разлагаются; поэтому они были выделены в виде гидрохлоридов и для очистки подвергались повторной перекристаллизации из ацетона.

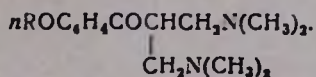
Хлористоводородные соли полученных аминокетонов в водных растворах при нагревании подвергаются расщеплению [3]:



В зависимости от длины и строения углеродной цепи алкильного радикала алкоксильной группы степень разложения меняется, причем устойчивость снижается при удлинении алкильного радикала.

Гидрохлориды аминокетонов восстанавливались до соответствующих аминоспиртов амальгамой натрия в уксуснокислой среде. Аминоспирты перегоняются в вакууме без разложения и образуют кристаллические соли—гидрохлориды и йодметилаты. Синтез конечных продуктов — 1-(*n*-алкоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанол-1 — осуществлен взаимодействием циклогексилмагнийбромида с гидрохлоридами соответствующих β-диалкиламинопропиофенонов; выходы довольно низки. Попытка проведения реакции не с хлористоводородными солями, а со свободными аминокетонами не дала положительных результатов.

Данные хроматографирования водных растворов хлористоводородных солей как аминокетонов, так и аминоспиртов в тонком слое окиси алюминия (растворитель—хлороформ—спирт, 30:1, проявление парами йода) приведены в таблицах. Как аминокетоны, так и аминоспирты, имеющие изостроение алкоксильной группы, проявляются в двух точках. По-видимому, появление второй точки нужно объяснить наличием дизамещенного продукта, образовавшегося при реакции Манниха:



Это предположение подтверждается следующим фактом: после двукратной перекристаллизации гидрохлорида *п*-изоамилоксифенил- $\beta$ -диметиламиноэтилкетона обнаруживаются два отдельных продукта. Первый из них — труднорастворимое соединение с т. пл. 162—163°, имеет  $R_f = 0,274$ . Найдено %: Cl 17,3.  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: Cl 18,22. Второй продукт, лучше растворимый в ацетоне, имеет т. пл. 154—156° и  $R_f = 0,413$ . Найдено %: Cl 13,93.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$ . Вычислено %: Cl 13,46. Подобная картина наблюдается и в случае соответствующего аминокспирта; для труднорастворимого с т. пл. 198—199° найдено %: Cl 15,17.  $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: Cl 14,76. Для однозамещенного с т. пл. 206—208° найдено %: Cl 10,88.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClNO}_2$ . Вычислено %: Cl 9,42.

Все синтезированные вещества, начиная от алкоксибензолов, подвергались очистке и хроматографированию в одинаковых условиях.

УФ спектры аминокетонов снимались на спектрофотометре СФ-4а. Установлено, что при введении алкоксильной группы в бензольное ядро аминокетона происходит сглаживание полосы и смещение главного максимума в сторону длинных волн. Одновременно происходит увеличение интенсивности поглощения. При увеличении нормального алкильного радикала больших изменений в спектре не происходит, но в случае изорадикалов усиливается как сглаживание кривой, так и интенсивность минимального значения.

Полученные соединения в виде гидрохлоридов и йодметилатов подверглись предварительному фармакологическому исследованию.

В серии опытов по изучению влияния препаратов на периферические Н- и М-холинореактивные системы было установлено, что соединения в разведении  $1 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  не подавляют спазм отрезка тонкой кишки, вызванный ацетилхолином, хотя в отдельных случаях выявляется их слабый Н-холинолитический эффект на прямой мышце живота лягушки.

Препараты в дозе 50 мг/кг при подкожном введении intactным мышам не предупреждают никотиновые судороги и гиперкинеза, вызванного ареколином. Большинство полученных соединений в дозе 3 мг/кг при внутривенном введении крысам снижают кровяное давление примерно на 10—30 мм ртутного столба. Препараты в дозе 50 мг/кг при подкожном введении мышам не оказывают анагезирующего действия. Большинство их в той или иной степени обладают анестетической активностью. Наибольшую терминальную анестетическую активность проявляет гидрохлорид *п*-пропоксифенил- $\beta$ -диметиламинокетона. Анестетический эффект 0,5%-ного раствора этого препарата выражается 265 ед. Ренье, а 1%-ного раствора — 587, что несколько уступает эффекту, полученному от дикаина.

Гидрохлориды 1-(*п*-бутоксифенил)-3-диметиламинопропанола-1, 1-(*п*-изопропоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанола-1 и 1-(*п*-амилоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанола-1 в виде 0,1%-ного раствора вызывают обезболивание продолжительностью в 75 минут. Анестезирующее действие этих препаратов примерно аналогично действию новокаина.

Эти данные говорят о том, что в случае аминокетонов у активных соединений более выражено терминальное анестетическое действие, а в случае аминокспиртов —

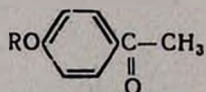
проводниковое анестетическое действие. Некоторые йодметилаты как аминокетонов, так и аминоспиртов обладают проводниковым анестезирующим действием. Среди них наиболее активным соединением является йодметилат 1-(*п*-амилоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанола-1, который в виде 0,1%-ного раствора вызывает обезбоживание в течение 75 минут.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах. Элементарные анализы произведены С. Н. Тонакян.

### Экспериментальная часть

*п*-Пропоксиацетофенон. Смесь 136 г (1 моль) пропоксибензола, 102 г (1 моль) уксусного ангидрида и 20 г (0,2 моля) *о*-фосфорной кислоты нагревалась в течение двух часов при 125–130°. После охлаждения и добавления 200 мл воды происходит расслоение. Соединенные верхний слой и бензольные экстракты водного остатка высушивались сульфатом натрия и после отгонки бензола остаток перегонялся в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 151–155°/4 мм; выход 86,0 г (48,7%). Остальные *п*-алкоксиацетофеноны получены таким же способом (см. табл. 1).

Таблица 1



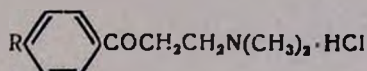
| R                                          | Выход, % | Т. кип. °С/мм | Лит. ссылка | Т. пл., °С | Молекулярная формула                           | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           |
|--------------------------------------------|----------|---------------|-------------|------------|------------------------------------------------|------------|------------|-----------------|-----------|
|                                            |          |               |             |            |                                                |            |            | найденно        | вычислено |
| CH <sub>3</sub>                            | 52,3     | 117–120/4     | 4, 5, 6     | 38–39      | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | —          | —          | —               | —         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | 61,4     | 125–128/4     | 6, 7        | 36–37      | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | —          | —          | —               | —         |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>              | 65,7     | 151–153/4     | 8           | —          | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 1,0930     | 1,5360     | 51,051          | 50,832    |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 70,1     | 128–130/6     | 9           | 24         | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | —          | —          | —               | —         |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>              | 60,5     | 152–154/6     | 8           | —          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 1,0601     | 1,5250     | 55,563          | 55,869    |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 64,5     | 142–145/3     | 8           | —          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 1,0239     | 1,5260     | 56,320          | 55,869    |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>             | 70,5     | 165–169/4     | 9           | 30         | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | —          | —          | —               | —         |
| <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 72,5     | 150–155/2     | 8           | —          | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 1,0318     | 1,5220     | 60,287          | 60,957    |

По литературным данным:

| Т. кип., °С/мм                                                | т. пл., °С                                       |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1. CH <sub>3</sub> O — 114–121/8                              | CH <sub>3</sub> O — 38; 38–39                    |
| 2. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O — 160–165/8                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O — 35,5; 38–39    |
| 3. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O — 160–162/11               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O — 22 |
| 4. <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O — 149–151/10   | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O — 30            |
| 5. C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O — 181–183/18              |                                                  |
| 6. <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O — 172–173/11. |                                                  |

*Хлористоводородная соль β-диметиламино-п-пропоксипропиофенона.* Смесь 54,4 г (0,4 моля) п-пропоксиацетофенона, 24 г (0,8 моля) параформа, 40 г (0,49 моля) солянокислого диметиламина, 60 мл абсолютного этилового спирта и нескольких капель соляной кислоты (pH=1) при непрерывном перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 2 часов (до образования однородной массы). После отгонки спирта остаток закристаллизовался. Вещество дважды перекристаллизовывалось из сухого ацетона: т. пл. 135—137°; выход 70,0 г (49,1%). Хлористоводородные соли других аминокетонов получены аналогично (см. табл. 2).

Таблица 2



| R                                    | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная формула                               | % Cl     |           | R <sub>f</sub> ** |
|--------------------------------------|----------|------------|----------------------------------------------------|----------|-----------|-------------------|
|                                      |          |            |                                                    | найденно | вычислено |                   |
| H                                    | 89,5     | 153—155    | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NOCl               | 16,87    | 16,10     | 0,45              |
| CH <sub>3</sub> O                    | 71,2     | 181—182*   | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 14,68    | 14,48     | 0,46              |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O      | 73,0     | 141—142    | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 13,78    | 13,69     | 0,48              |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O      | 49,1     | 135—137    | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 13,24    | 12,99     | 0,52              |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O  | 45,6     | 134—135    | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 13,31    | 12,99     | 0,55; 0,08        |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O      | 50,5     | 142—143    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 12,22    | 12,34     | 0,56              |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O  | 47,6     | 133—134    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 12,55    | 12,34     | 0,56; 0,65        |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O     | 46,8     | 132—133    | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 12,05    | 11,76     | 0,58              |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O | 45,8     | 143—144    | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> Cl | 11,38    | 11,76     | 0,58; 0,66        |

\* По литературным данным [10], т. пл. 178—178,5°.

\*\* В тонком слое окиси алюминия; растворитель—хлороформ—спирт (30:1), проявлено парами йода.

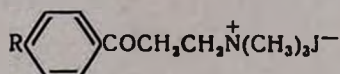
*Йодметилат β-диметиламино-п-пропоксипропиофенона.* 10 г солянокислой соли β-диметиламино-п-пропоксипропиофенона обработаны водным раствором углекислого калия. Основание экстрагировалось эфиром и после высушивания карбонатом натрия смешивалось с 5 г йодистого метила (0,035 моля). После 12-часового стояния образовались кристаллы с т. пл. 167—168°. После перекристаллизации из абсолютного ацетона т. пл. 171—173°.

Остальные йодметилаты были получены аналогично (см. табл. 3).

*1-(п-Пропоксифенил)-3-диметиламинопропанол-1.* К раствору 7 г (0,025 моля) хлористоводородной соли β-диметиламино-п-(пропоксипропиофенона) в 45 мл 50%-ной уксусной кислоты добавлялось 250 г 2%-ной амальгамы натрия. После окончания реакции восста-

новления и отделения ртути остаток обрабатывался 40%-ным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром, экстракт высушивался карбонатом натрия. После отгонки эфира остаток в колбе закристаллизовался. Т. пл. 83—85°; выход 5,5 г (88,0%). С помощью сухого хлористого водорода получен гидрхлорид, который после перекристаллизации из ацетона имеет т. пл. 198—200°. Йодметилат этого же аминоспирта плавится при 79—80°. Остальные аминоспирты и их соли получены аналогично (см. табл. 4).

Таблица 3

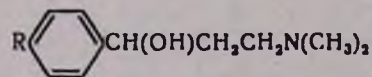


| R                                    | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная формула                                          | % J      |           |
|--------------------------------------|----------|------------|---------------------------------------------------------------|----------|-----------|
|                                      |          |            |                                                               | найденно | вычислено |
| H                                    | 85,5     | 200—202    | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ONJ                           | 40,30    | 39,61     |
| CH <sub>3</sub> O                    | 67,8     | 167—168    | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 36,50    | 36,20     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O      | 71,5     | 143—144    | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 34,97    | 34,80     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O      | 50,6     | 171—173    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 33,50    | 33,50     |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O  | 48,7     | 181—183    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 33,40    | 33,50     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O      | 51,8     | 162—164    | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 31,90    | 32,29     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O  | 49,8     | 155—157    | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | 31,87    | 32,29     |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O     | 47,5     | 164—166    | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 31,66    | 32,12     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O | 50,5     | 150—152    | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> NJ             | 31,43    | 32,12     |

*1-(*n*-Пропоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанол-1.*

К эфирному раствору циклогексилмагнийбромида, полученному из 10,69 г (0,44 г-ат) магния и 69,2 г (0,4 моля) циклогексилбромида, при охлаждении льдом добавлено в течение 0,5 часа 27,1 г (0,1 моля) хлористоводородной соли β-диметиламино-*n*-пропоксипропиофенона. Смесь кипятилась в течение 3 часов, затем к ней добавлялась уксусная кислота до кислой реакции и 170 г колотого льда. После отделения эфира декантацией остаток обрабатывался раствором едкого кали, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом натрия и после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Т. кип. 190—195°/1 мм; выход 5 г (15,4%). Остальные аминоспирты получены аналогично (табл. 5).

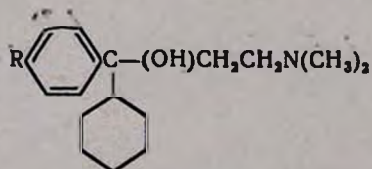
Таблица 4



| R                                    | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | Т. пл.,<br>°C | Молекулярная<br>формула                         | Т. пл.<br>гидро-<br>хлорида | %, Cl   |                | Т. пл.<br>йодмети-<br>лата | %, J    |                | R <sub>f</sub> |
|--------------------------------------|----------|-------------------|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|---------|----------------|----------------------------|---------|----------------|----------------|
|                                      |          |                   |               |                                                 |                             | найдено | вычис-<br>лено |                            | найдено | вычис-<br>лено |                |
| H                                    | 70,7     | 128—130/3         | —             | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO              | 124—126                     | 16,29   | 16,35          | 115—116                    | 39,25   | 39,55          | 0,42           |
| CH <sub>3</sub> O                    | 38,7     | 135—137/1         | —             | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> | 201—202                     | 14,61   | 14,37          | 125—127                    | 36,12   | 35,98          | 0,42           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O      | 64,6     | 175—178/1         | —             | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> | 180—182                     | 14,21   | 13,58          | 97—98                      | 34,48   | 34,60          | 0,41           |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O      | 52,3     | —                 | 83—85         | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> | 197—200                     | 12,54   | 12,88          | 93—94                      | 33,57   | 33,31          | 0,42           |
| μзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O  | 37,0     | 163—164/1         | —             | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> | 188—190                     | 13,68   | 12,88          | 88—89                      | 33,23   | 33,31          | 0,41           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O      | 49,6     | 162—163/1         | —             | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> | 118—120                     | 12,19   | 12,25          | 99—101                     | 31,66   | 32,11          | 0,43           |
| μзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O  | 49,1     | 160—162/1         | —             | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> | 179—181                     | 12,68   | 12,25          | 66—67                      | 31,01   | 32,11          | 0,432; 0,371   |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O     | 51,8     | 188—189/1         | —             | C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> | 192—193                     | 11,87   | 11,68          | 87—88                      | 31,20   | 31,00          | 0,44           |
| μзо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O | 45,2     | 175—176/1         | —             | C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> | 124—125                     | 11,88   | 11,68          | 116—117                    | 30,65   | 31,00          | 0,45; 0,39     |

\* В тонком слое окиси алюминия; растворитель—хлороформ—спирт (30:1); проявлено парами йода.

Таблица 5



| 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> |           | А н а л и з, % |                |         |                | Т. пл. солей, °C |                 | R <sub>f</sub> <sup>*</sup> |
|--------------------------------------|----------|-------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|----------------|----------------|---------|----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|
|                                      |          |                   |                                                  |                              |                              | найдено         | вычислено | Cl             |                | J       |                | гидро-<br>хлорид | йодме-<br>тилат |                             |
|                                      |          |                   |                                                  |                              |                              |                 |           | найдено        | вычис-<br>лено | найдено | вычис-<br>лено |                  |                 |                             |
| H                                    | 10,5     | 148—150           | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> ON               | 1,0031                       | 1,5240                       | 79,49           | 79,27     | 12,30          | 11,84          | 31,90   | 31,06          | 188—190          | 150—151         | 0,412                       |
| CH <sub>3</sub> O                    | 10,0     | 175—180           | C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0759                       | 1,5362                       | 86,33           | 86,63     | 10,67          | 10,75          | 28,95   | 29,14          | 202—203          | 168—169         | 0,406                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O      | 18,6     | 179—181           | C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0739                       | 1,5450                       | 89,93           | 91,24     | 10,69          | 10,31          | 28,65   | 28,22          | 164—166          | 171—172         | 0,426                       |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O      | 15,4     | 190—195           | C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0329                       | 1,5277                       | 95,24           | 95,86     | 10,17          | 9,90           | 28,10   | 27,38          | 182—183          | 188—190         | 0,446                       |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O  | 12,5     | 189—191           | C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0338                       | 1,5278                       | 95,13           | 95,86     | 9,92           | 9,90           | 27,11   | 27,38          | 128—129          | 181—182         | 0,416                       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O      | 17,9     | 205—209           | C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0390                       | 1,5180                       | 99,68           | 100,48    | 10,01          | 9,52           | 27,04   | 26,57          | —                | 138—140         | 0,408                       |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O  | 18,0     | 162—164           | C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0218                       | 1,5297                       | 100,75          | 100,48    | 9,86           | 9,52           | 26,39   | 26,57          | 145—146          | 166—167         | 0,440; 0,400                |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O     | 11,3     | 207—210           | C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0111                       | 1,5265                       | 105,89          | 105,10    | 8,84           | 9,17           | 26,32   | 25,79          | —                | 183—185         | 0,407                       |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O | 8,47     | 205—207           | C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> N | 1,0052                       | 1,5200                       | 105,07          | 105,10    | 8,90           | 9,17           | 26,32   | 25,79          | 186—187          | 182—183         | 0,447; 0,373                |

\* Хроматография в тонком слое окиси алюминия; растворитель—хлороформ—спирт (30:1); проявлено парами йода.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. ՄԻ ՔԱՆԻ 1-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՅԵՆԻԼ)-3-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ -և- 1-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՅԵՆԻԼ)-  
-1-ՑԻԿԼՈՉԵՔՍԻԼ-3-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱՊՐՈՊԱՆՈՂ-1-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ:

Հ. Լ. ՄԱՋՈՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Զ. ՓԱԽԼԵՎԱՆՅԱՆ և Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով պ-ալկոքսիացետո-  
ֆենոններից Մաննիլիսի ռեակցիայով սինթեզել ենք մի քանի 1-(պ-ալկոքսի-  
ֆենիլ)-3-դիմեթիլամինա- և 1-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-1-ցիկլոհեքսիլ-3-դիմե-  
թիլամինապրոպանոլներ-1:

Դտնված է ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ ալկոքսիբենզոլների  
ացիլացմամբ պ-ալկոքսիացետոֆենոնների ստացման օպտիմալ շերմաստի-  
ճանը: Սինթեզված միացությունների ուլտրամանիշակազուլն սպեկտրների  
ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ բենզոլային օղակի մեջ ալկոքսի  
խմբի մուտքը գլխավոր մաքսիմումը շեղում է մեծ երկարություն ունեցող  
ալիքների կողմը: Նախնական ֆարմակոլոգիական տվյալներով ստացված  
միացությունների քլորանհիդրիդներից և լոգմեթիլատներից շատերն ունեն  
հիպոտենզիվ, իսկ որոշ մասը անէսթետիկ հատկություն:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Pfanz, E. Jassmann, Герм. пат. 1,049,378 (1959); С. А., 55, 3621 (1961).
2. О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 553 (1962).
3. О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 361 (1960).
4. В. И. Максимов, Э. А. Прякина, ЖОХ, 28, 248 (1958).
5. H. D. Hartough, A. I. Kosak, Пат. США, 2,475,564 5 (1949); (С. А., 43, 7966h (1949)).
6. K. V. Anwers, Lieb. Ann., 408, 242 (1915).
7. R. Stewart, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 80, 6355 (1958).
8. E. Profft, Chem. Tech., 4, 241 (1962).
9. A. McCoubrey, N. K. Iyenger, J. Chem. Soc., 1951, 2931.
10. Wm. S. Johnson, E. Robert, Пат. США, 2, 842, 559, 8 (1958); (С. А., 53, 3156h (1959)).

УДК 547.284+547.551.1+547.552.2

## СИНТЕЗ ЕНАМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### КОНДЕНСАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С КЕТОНАМИ

В. О. БАБАЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и Л. М. ГЕВОРКЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 25 IV 1968

Изучена реакция конденсации алифатических кетонов с первичными ароматическими аминами — анилином и ксилидином.

Получен ряд N-алкениланилинов (III), ранее не описанных в литературе.

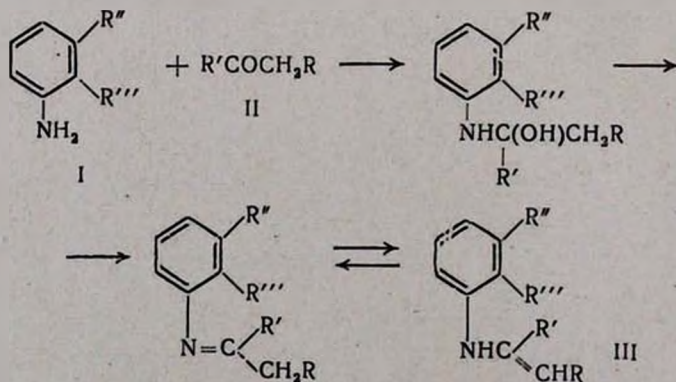
Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 4.

В литературе имеются данные о синтезе енаминов из альдегидов [1]. В случае кетонов эта реакция имеет более ограниченный характер; так, в случае диэтилкетона такая конденсация не удается [2, 3].

С целью изыскания новых путей синтеза алкениламиновых соединений ароматического ряда нами изучены реакции конденсации первичных ароматических аминов с алифатическими кетонами. Показано, что конденсацией первичных ароматических аминов с кетонами получают соответствующие N-алкениланилины. Реакция проводилась в растворе сухого толуола в присутствии муравьиной кислоты с азеотропным удалением образовавшейся воды из реакционной сферы.

В качестве кетонов использованы: диметил-, метилэтил-, метилпропил-, метилбутил-, этилбутил-, этилизоамил-, диизобутилкетоны. При взаимодействии указанных кетонов с анилином и ксилидином во всех случаях с хорошими выходами получены соответствующие продукты конденсации.

Исходя из литературных данных, можно предполагать, что конденсация первичных ароматических аминов с кетонами протекает по следующей схеме:



Структуры полученных аддуктов установлены с помощью ИК спектров. В ИК спектрах N-изопропениланилина и N-изопропенилксилидина наблюдаются характерные полосы поглощения однозамещенной винильной группы ( $3080, 880 \text{ см}^{-1}$ ) и NH-группы ( $3380 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1, 2). В

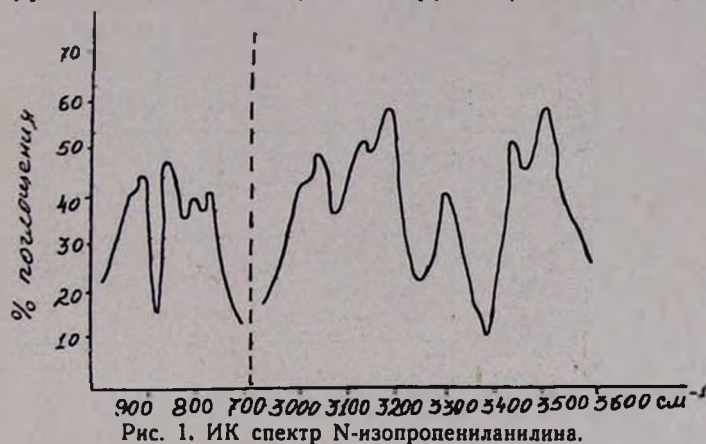


Рис. 1. ИК спектр N-изопропениланилина.

случае N-фенил-2,6-диметилгептена-4 наблюдаются полосы поглощения двузамещенной винильной группы ( $1651 \text{ см}^{-1}$ ) и NH-группы ( $3380 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3).

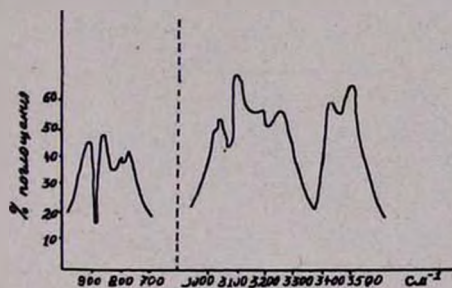


Рис. 2. ИК спектр N-изопропенилксилидина.

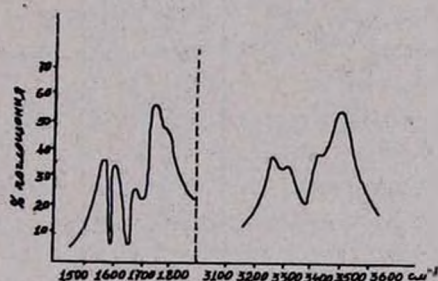
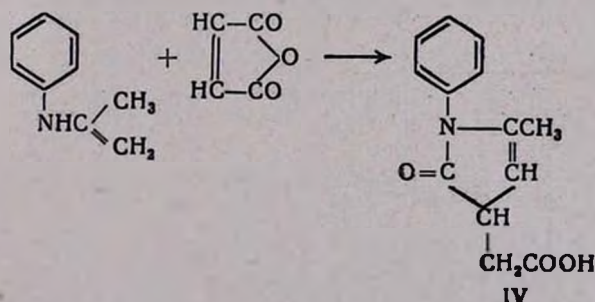
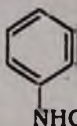


Рис. 3. ИК спектр N-фенил-2,6-диметилгептена-4.

Структура полученного N-изопропениланилина была установлена также химическим путем—реакцией с малеиновым ангидридом [4].





| R'                                                          | R''             | R'''            | R                                                           | Молекулярная формула              | Выход, % |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------|
| H                                                           | H               | H               | CH <sub>3</sub>                                             | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N  | 94       |
| CH <sub>3</sub>                                             | H               | H               | CH <sub>3</sub>                                             | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N | 80,6     |
| CH <sub>3</sub>                                             | H               | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N | 90,9     |
| CH <sub>3</sub>                                             | H               | H               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                               | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N | 65,6     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               | H               | H               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                               | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N | 66,5     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               | H               | H               | <i>и</i> 30-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                   | C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N | 54,3     |
| <i>и</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                   | H               | H               | CH <sub>3</sub> - <i>и</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N | 57,6     |
| CH <sub>3</sub>                                             | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                                                           | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N | 75,7     |
| CH <sub>2</sub> - <i>и</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | <i>и</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                   | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N | 60,1     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                               | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N | 68,9     |

Таблица

—R"  
—R'''  
—R'  
CHR

| Т. кип.,<br>°C/мм,<br>или т. пл. | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | N, %           |           |
|----------------------------------|------------|------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|
|                                  |            |            | найдено         | вычислено | найдено        | вычислено |
| 63/1                             | 1,018      | 1,5700     | 42,85           | 43,30     | 11,00          | 10,52     |
| 56/1                             | 0,943      | 1,5352     | 48,50           | 47,91     | 10,10<br>10,13 | 9,52      |
| 69/1                             | 0,930      | 1,5235     | 52,91           | 52,53     | 9,31<br>9,00   | 8,70      |
| 79—80/1                          | 0,926      | 1,5150     | 56,93           | 57,15     | 8,80<br>8,35   | 8,00      |
| 83—84/1                          | 0,917      | 1,5189     | 62,12           | 60,66     | 8,53<br>8,12   | 7,40      |
| 94—96/1                          | 0,913      | 1,5151     | 67,05           | 66,39     | 7,64<br>8,21   | 6,89      |
| 96—97/1                          | 0,904      | 1,5120     | 71,88           | 71,004    | 7,50<br>7,23   | 6,40      |
| 73/1                             | 0,9566     | 1,5520     | 53,32           | 52,53     | 9,11           | 8,69      |
| 115—116                          |            |            |                 |           | 6,00           | 5,70      |
| 118—110                          |            |            |                 |           | 7,05           | 6,40      |

В ИК спектре полученной кислоты обнаружены полосы поглощения ОН-группы ( $3100-3290\text{ см}^{-1}$ ), амидного карбонила ( $1640-1660\text{ см}^{-1}$ ) и карбонильной группы ( $1690-1720\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4).

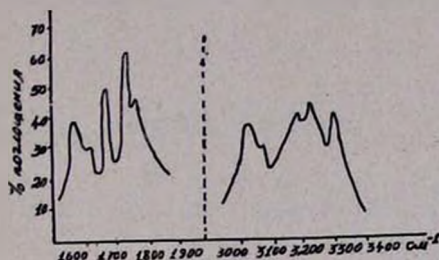


Рис. 4. ИК спектр N-фенил-2-метилпирролиден-2-он-5-уксусной кислоты-4.

### Экспериментальная часть

**N-Изопропениланилин (III,  $R=R''=R'''=H$ ,  $R'=CH_3$ ).** К смеси 18,6 г (0,2 моля) свежеперегнанного анилина, 1 мл муравьиной кислоты и 20 мл сухого толуола при перемешивании в течение 15—20 минут по каплям прибавляли 11,6 г (0,2 моля) чистого сухого диметилкетона. Затем реакционную смесь кипятили в течение 5—5,5 часов. В водоотделителе собралось примерно 4—4,5 мл воды, после чего реакционную смесь перегоняли в вакууме. Получено 25 г (94%) вещества с приятным и нежным запахом грушевой эссенции. Аналогичным образом конденсированы и остальные кетоны с анилином и ксилидином. Константы полученных соединений приведены в таблице.

**N-Фенил-2-метилпирролинон-5-уксусная кислота-4 (IV).** 0,5 г (0,004 моля) N-изопропениланилина растворяли в 10 мл сухого бензола и медленно присыпали 0,4 г (0,004 моля) малеинового ангидрида. Реакция экзотермична. Через 5 часов из образовавшейся густой маслянистой массы отделяли соответствующую кислоту. Растворяли в ацетоне и осаждали гексаном. Получено белое порошкообразное вещество, Т. пл.  $183^\circ$ . Найдено %: N 7,00.  $C_{13}O_{13}NO_3$ . Вычислено %: N 6,6.

### ԱՆԱՄԻՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

ԱՆԱՄԻՆԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՍՈՒՄ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է արոմատիկ առաջնային ամինների կոնդենսման ռեակցիան ալիֆատիկ շարքի կետոնների հետ, ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված N-ամինալիֆ միացություններ, Ստացված ադուկտների կառուցվածքը ապացուցված է իՎ պեկտրալ անալիզի միջոցով (նկ. 1, 2, 3):

Նշելով գրականության տվյալները, սինթեզված N-իզոպրոպանիլինի կառուցվածքն ապացուցված է մալեինաթթվական անհիդրիդի հետ նրա փոխազդմամբ: Ստացված N-ֆենիլ-2-մեթիլպիրոլին-2-ոն-5, 4-քացախաթթվի (IV) կառուցվածքը հաստատված է ին սպեկտրալ անալիզի տվյալներով (նկ. 4):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Mannich, H. Davidsen, Chem. 69, 2106 (1936).
2. P. L. De Benneville, J. H. Macartnag, J. Am. Chem. Soc., 72, 3073 (1950).
3. G. Optiz, H. Hellmann, H. Schubert, Lieb. Ann., 623, 112 (1959).
4. С. Г. Азбазян, Л. А. Нерсисян, А. О. Нишанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).

УДК 541.69+547.556.9+547.756

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

### СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗИДО-ГИДРАЗОНОВ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ИНДОЛЬНОГО РЯДА

А. Л. МНДЖОЯН, Г. Л. ПАПАЯН, Л. Д. ЖУРУЛИ, С. Г. КАРАГЕЗЯН,  
 Л. С. ГАЛСТЯН и В. Г. САРАФЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 15 I 1969

Приведены результаты исследования противотуберкулезной активности синтезированных ранее гидразонов альдегидов и кетонов индольного ряда. Установлено, что изоникотиноилгидразоны индол-3- и 5-метоксиндол-3-альдегидов обладают близкой к тубазиду активностью и низкой токсичностью.

К пиррольному азоту гидразона индол-3-альдегида введены бензоильный и бензильный заместители с целью изучения влияния на активность. Найдено, что бензоильное производное намного уступает в активности незамещенному гидразону, а бензильное производное на отдельных штаммах проявило активность, равную активности исходного гидразона.

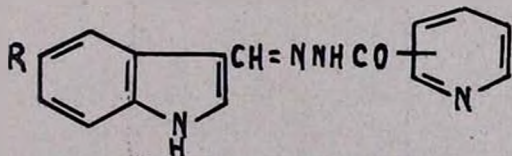
Табл. 4, библиографические ссылки 7.

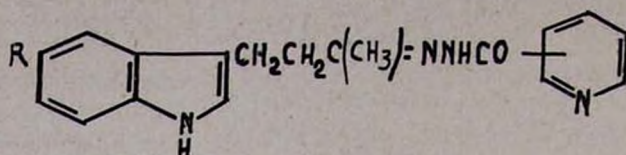
В последние годы в литературе все чаще отмечают роль и значение атипичных авирулентных штаммов микобактерий в патогенезе и в клинике туберкулеза.

Так, Каграманов [1], Драбкина [2], Ruljon [3], Weissfeller [4] и др. выявили и описали атипичные микобактерии у туберкулезных больных, которые как у животных, так и у человека вызывали заболевание, сходное с туберкулезом, но с необычным течением. Для атипичных микобактерий характерна довольно выраженная лекарственная устойчивость. Существующие противотуберкулезные средства не эффективны по отношению к ним. Поэтому работы по изысканию соединений, устраняющих лекарственную устойчивость микобактерий, являются актуальными; синтезы в этом направлении ведутся широко.

Ранее нами были опубликованы данные о противотуберкулезных свойствах гидразида-гидразонов фуранового ряда [5]. В данной работе приводятся результаты изучения гидразонов индольной серии [6].

Исследование проводилось с двумя группами соединений, полученных из гидразидов  $\alpha, \beta, \gamma$ -пиридилкарбоновых кислот:

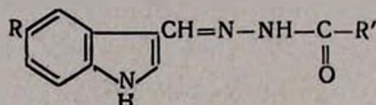




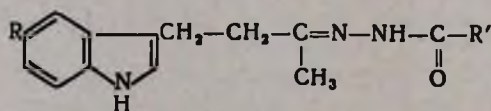
Из них шесть являются гидразонами индол-3- и 5-метоксииндол-3-альдегидов и шесть — гидразонами 4-(β-индолил-3)бутанона-2 и его 5-метокси аналога.

In vitro опыты проводились на 20 штаммах микобактерий (атипичные, авирулентные, свежевыделенные от больных, лекарственно устойчивые и лекарственно чувствительные, лабораторные). Ввиду нерастворимости в воде препараты испытывались в спиртовых растворах.

Таблица 1



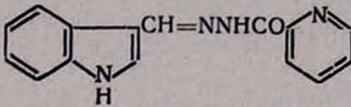
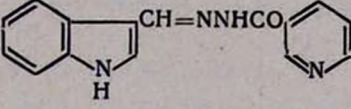
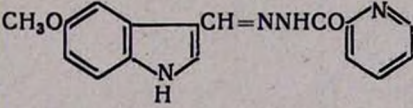
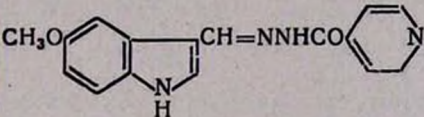
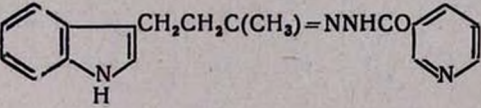
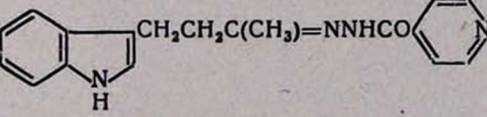
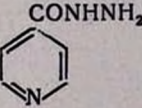
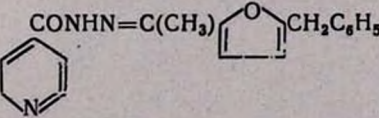
| №№ препара-<br>тов | R                 | R' =  | Бактериостатическая концентрация in vitro, γ/мл |               |           |                        |           |                 |                 |                  |
|--------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------|-----------|------------------------|-----------|-----------------|-----------------|------------------|
|                    |                   |                                                                                        | M. Kansasii                                     | M. Kirgchberg | M. Smegma | M. Avium-battey SN 402 | M. Balnei | M. Friburgensis | M. Oquae SN 632 | M. Ranae cicc/17 |
| 8358               | H                 | α                                                                                      | 100                                             | 200           | 200       | 200                    | 200       | 200             | 50              | 200              |
| 8359               |                   | β                                                                                      | 200                                             | 200           | 200       | 200                    | 200       | 200             | 50              | 200              |
| 8360               |                   | γ                                                                                      | 50                                              | 200           | 200       | 10                     | 200       | 200             | 10              | 200              |
| 8361               | CH <sub>3</sub> O | α                                                                                      | 200                                             | 200           | 200       | 10                     | 200       | 200             | 10              | 200              |
| 8362               |                   | β                                                                                      | 100                                             | 200           | 200       | 200                    | 200       | 200             | 50              | 200              |
| 8363               |                   | γ                                                                                      | 50                                              | 100           | 200       | 20                     | 200       | 200             | 10              | 200              |
| Тубазид            |                   |                                                                                        | 10                                              | 50            | 50        | 20                     | 50        | 50              | 10              | 50               |
| Армизид            |                   |                                                                                        | 10                                              | 50            | 50        | 50                     | 50        | 50              | 10              | 50               |



| №№ препара-<br>тов | R                 | R' =  | Бактериостатическая концентрация in vitro, γ/мл |               |           |                        |           |                 |                 |                  |
|--------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------|-----------|------------------------|-----------|-----------------|-----------------|------------------|
|                    |                   |                                                                                          | M. Kansasii                                     | M. Kirgchberg | M. Smegma | M. Avium-battey SN 402 | M. Balnei | M. Friburgensis | M. Oquae SN 632 | M. Ranae cicc/17 |
| 8364               | H                 | α                                                                                        | 200                                             | 200           | 200       | 50                     | 200       | 200             | 10              | 200              |
| 8365               |                   | β                                                                                        | 200                                             | 200           | 200       | 200                    | 200       | 200             | 10              | 200              |
| 8366               |                   | γ                                                                                        | 100                                             | 100           | 100       | 10                     | 100       | 200             | 20              | 100              |
| 8367               | CH <sub>3</sub> O | α                                                                                        | 200                                             | 200           | 200       | 10                     | 200       | 200             | 200             | 200              |
| 8368               |                   | β                                                                                        | 200                                             | 200           | 200       | 200                    | 100       | 200             | 200             | 200              |
| 8369               |                   | γ                                                                                        | 100                                             | 200           | 200       | 10                     | 200       | 200             | 10              | 200              |

Опыты проводились на яично-агаровой среде Герольда. Контролем к опытам служила среда Герольда, содержащая 1% спирта. Как опытные, так и контрольные пробирки засеивались 0,1 мл эмульсии микобактерий, содержащей 1 млн микробных тел в 1 мл. Пробирки выдерживались в термостате в течение двух месяцев, с учетом результатов каждые 10 дней. Данные исследований приведены в таблицах.

Таблица 2

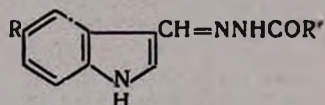
| №№ препаратов | Формулы препаратов                                                                  | Бактериостатическая концентрация <i>in vitro</i> , г/мл |    |    |    |    |     |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----|----|----|----|-----|
|               |                                                                                     | 2d                                                      | 3d | 4d | 7d | 9d | 10d |
| 8358          |    | 10                                                      | 50 | 50 | 1  | 50 | 1   |
| 8359          |    | 50                                                      | 50 | 50 | 1  | 50 | 2   |
| 8361          |    | 20                                                      | 50 | 50 | 1  | 50 | 10  |
| 8363          |    | 10                                                      | 50 | 2  | 1  | 20 | 1   |
| 8365          |   | 50                                                      | 50 | 50 | 1  | 50 | 50  |
| 8366          |  | 10                                                      | 50 | 10 | 1  | 50 | 1   |
| Тубазид       |  | 10                                                      | 20 | 10 | 1  | 20 | 1   |
| Армазид       |  | 10                                                      | 20 | 10 | 1  | 20 | 1   |

Из таблицы 1 видно, что по своему бактериостатическому действию изоникотиноилгидразоны альдегидов приближаются к эффекту тубазид; вместе с тем они являются низко токсичными препаратами (80 раз). По сравнению с препаратом фуранового ряда—армазидом, ранее синтезированным в ИТОХ [5], соединения 8360 и

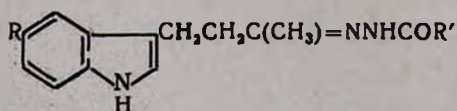
8363 оказались в два раза активнее при одинаковой токсичности.  $\alpha$ -Пиридилпроизводные подавляют рост туберкулезной палочки в концентрациях 1–2  $\gamma/\text{мл}$ , а  $\beta$ -пиридилпроизводные практически неактивны. Наиболее активными гидразонами кетонов также оказались производные гидразида изоникотиновой кислоты. Однако, по сравнению с гидразонами альдегидов, они в 2 раза менее активны.

Все атипичные и сапрофитные штаммы микобактерий устойчивы по отношению к изучаемым соединениям (табл. 1).

Таблица 3



| №№ препаратов       | R                     | R' =  | Бактериостатическая концентрация<br>in vitro, $\gamma/\text{мл}$ |        |              |      |      |      | Однократно<br>переноси-<br>мая доза,<br>$\text{мг}/\text{мышь}$ |
|---------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------|--------------|------|------|------|-----------------------------------------------------------------|
|                     |                       |                                                                                        | Acad.                                                            | Bov. 8 | БЦИС<br>№ 67 | 18   | 19   | 35   |                                                                 |
| 8358                | H                     | $\alpha$                                                                               | 1                                                                | 1      | 1            | 1    | 1    | 1    | 150                                                             |
| 8359                |                       | $\beta$                                                                                | 100                                                              | 50     | 100          | 100  | 200  | 200  | 75                                                              |
| 8360                |                       | $\gamma$                                                                               | 0,05                                                             | 0,05   | 0,05         | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 200                                                             |
| 8360<br>гидрохлорид |                       |                                                                                        | 0,1                                                              | 0,1    | 0,1          | 0,2  | 0,2  | 0,1  | 50                                                              |
| 8361                | $\text{CH}_3\text{O}$ | $\alpha$                                                                               | 1                                                                | 1      | 1            | 1    | 1    | 1    | 200                                                             |
| 8361                |                       | $\beta$                                                                                | 100                                                              | 100    | 200          | 200  | 200  | 100  | 150                                                             |
| 8363                |                       | $\gamma$                                                                               | 0,05                                                             | 0,05   | 0,05         | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 200                                                             |
| 8363<br>гидрохлорид |                       |                                                                                        | 0,2                                                              | 0,1    | 0,2          | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 20                                                              |
| Тубазид             |                       |                                                                                        | 0,04                                                             | 0,04   | 0,04         | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 2,5                                                             |
| Армазид             |                       |                                                                                        | 0,1                                                              | 0,1    | 0,1          | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 200                                                             |



| №№ препаратов | R                     | R' =  | Бактериостатическая концентрация<br>in vitro, $\gamma/\text{мл}$ |        |              |     |     |     | Однократно<br>переноси-<br>мая доза,<br>$\text{мг}/\text{мышь}$ |
|---------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------|--------------|-----|-----|-----|-----------------------------------------------------------------|
|               |                       |                                                                                          | Acad.                                                            | Bov. 8 | БЦИС<br>№ 67 | 18  | 19  | 35  |                                                                 |
| 8364          | H                     | $\alpha$                                                                                 | 1                                                                | 1      | 1            | 2   | 2   | 2   | 75                                                              |
| 8365          |                       | $\beta$                                                                                  | 200                                                              | 100    | 100          | 100 | 100 | 200 | 50                                                              |
| 8366          |                       | $\gamma$                                                                                 | 0,1                                                              | 0,1    | 0,1          | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 200                                                             |
| 8367          | $\text{CH}_3\text{O}$ | $\alpha$                                                                                 | 1                                                                | 1      | 1            | 1   | 1   | 1   | 150                                                             |
| 8368          |                       | $\beta$                                                                                  | 200                                                              | 100    | 100          | 100 | 100 | 200 | 75                                                              |
| 8369          |                       | $\gamma$                                                                                 | 0,1                                                              | 0,1    | 0,2          | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 100                                                             |

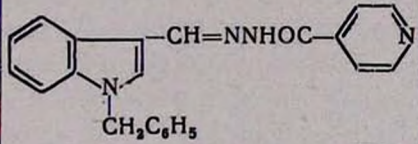
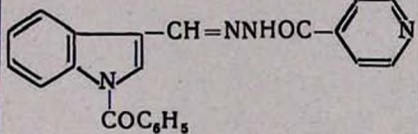
Выяснено также, что, если штамм, выделенный от больных, устойчив к фтивазиду или тубазиду, то он устойчив в большей или меньшей степени и к гидразидо-гидразонам индола (табл. 2). Гидрохлориды препаратов 8360 и 8363 были менее активными и более токсичными, чем основания.

Острая токсичность всех препаратов была изучена на белых мышах (табл. 3). Препараты давались *per os* в виде водной суспензии. Из таблицы видно, что наиболее активные соединения являются и наименее токсичными (150—200 мг/мышь).

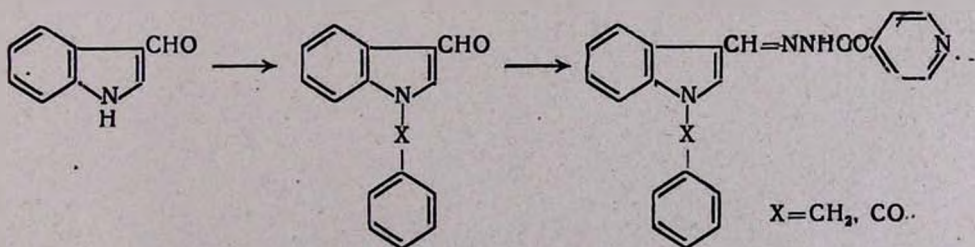
В настоящее время препараты 8360 и 8363 изучаются *in vivo* на зараженных туберкулезом животных. Данные будут опубликованы позже.

Одновременно на тех же штаммах была изучена бактериостатическая активность альдегидов и кетонов, образующих гидразоны. Оказалось, что исходные альдегиды и кетоны не обладают противотуберкулезным действием.

Таблица 4

| № № препаратов | Ф о р м у л ы                                                                      | Бактериостатическая концентрация<br><i>in vitro</i> , γ/мл |              |      |    |                |                      |           |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------|------|----|----------------|----------------------|-----------|
|                |                                                                                    | H <sub>37</sub> R <sub>v</sub>                             | БЦИС<br>№ 67 | 19   | 4d | M. Smeg-<br>ma | M. Fribur-<br>gensis | M. Balnei |
| 10267          |   | 0,1                                                        | 0,05         | 0,06 | 2  | 1000           | 1000                 | 1000      |
| X              |  | 0,2                                                        | 0,2          | 0,1  | 2  | 1000           | 1000                 | 1000      |

С целью изучения влияния на биологические свойства изменения структуры соединения 8360 введением в 1-положение индольного кольца заместителей были синтезированы 1-бензольное и 1-бензильное производные. Индол-3-альдегид в присутствии сухого карбоната натрия в диметилформамиде или в среде пиридина (без карбонатов щелочных металлов) вводился в реакцию с хлористым бензилом или бензоилом. Полученные 1-замещенные альдегиды при взаимодействии с тубазидом в присутствии каталитических количеств пиридина и ледяной уксусной кислоты образовали изоникотиноилгидразоны 1-замещенных индол-3-альдегидов:



Биологическое исследование этих соединений показало (табл. 4), что 1-бензил производное на отдельных штаммах проявляет почти аналогичную, а бензоил производное — в 4 раза меньшую активность по сравнению с исходным незамещенным соединением.

### Экспериментальная часть

*1-Бензоил-индол-3-альдегид.* К перемешиваемой смеси 0,02 моля индол-3-альдегида в 30 мл сухого пиридина по каплям добавляли 0,02 моля хлористого бензоила. После 5 часов нагревания смесь оставляли на ночь и обрабатывали разбавленной соляной кислотой. Перемешивали полчаса и отфильтровывали выпавший коричневого цвета осадок. После перекристаллизации из спирта получили бледно-розовые кристаллы с т. пл. 85—86°; выход 67,6%. Найдено %: С 77,40; Н 4,24; N 5,80.  $C_{16}H_{11}NO_2$ . Вычислено %: С 77,10; Н 4,41; N 5,62.

1-Бензильный аналог получен из индол-3-альдегида, хлористого бензила в присутствии прокаленного карбоната натрия. Т. пл. 112—113° [7]. Выход 89%.

*Изоникотиноилгидразоны замещенных индол-3-альдегидов.* Смесь 0,01 моля соответствующего альдегида и 0,1 моля тубазида в абсолютном бензоле нагревали в колбе с приспособленным к ней водоотделителем в присутствии 0,1 мл пиперидина и 0,2 мл ледяной уксусной кислоты. По охлаждении отфильтровывали выпавший из смеси осадок, фильтр промывали абсолютным эфиром. Выход изоникотиноилгидразона 1-бензил-индол-3-альдегида 95%; т. пл. 229—230°. Найдено %: С 74,70; Н 5,68; N 16,23,  $C_{22}H_{13}N_4O$ . Вычислено %: С 74,57; Н 5,08; N 15,82. Изоникотиноилгидразон 1-бензоил-индол-3-альдегида. Выход 94,0%; т. пл. 228—230°. Найдено %: С 71,96; Н 4,35; N 15,42.  $C_{22}H_{16}N_4O_2$ . Вычислено %: С 71,73; Н 4,35; N 15,21.

Для биологических испытаний получены гидрохлориды описанных ранее [6] изоникотиноил гидразона индол-3-альдегида (бледно-красного цвета кристаллы; т. пл. 150—151° с разложением). Найдено %: Cl 12,00.  $C_{13}H_{13}ClN_4O$ . Вычислено %: Cl 11,81 и изоникотиноил гидразона 5-метоксиндол-3-альдегида (бледно-красного цвета кристаллы, т. пл. 241—242°). Найдено %: Cl 10,03.  $C_{16}H_{15}ClN_4O_2$ . Вычислено %: Cl 10,74).

## ԻՆԴՈԼԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

ԻՆԴՈԼԻ ՇԱՐՔԻ ԱԼԴԵԶԻԿՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱՋԻԴԱԶԻԴԱՋՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ  
ՆՐԱՆՑ ԿԵՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ, Լ. Դ. ԺՈՒՐՈՒԼԻ, Ս. Գ. ՂԱՐԱԳՅՈՋՅԱՆ, Լ. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ  
և Վ. Դ. ՍԱՐԱՑՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ աշխատանքներից մեկում նկարագրված ինդոլ-3- և 5-մեթօքս-  
սիինդոլ-3-ալդեհիդներից ու 4-(ինդոլ-3)- և 5-մեթօքսի-4-(ինդոլ-3) բուտա-  
նոն-2-ների սինթեզված հիդրազոնների հակապալարախտալին հատկություն-  
ների ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ ինդոլ-3- և 5-մեթօքսիին-  
դոլ-3-ալդեհիդների իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդի հիդրազոնները ցուցաբե-  
րում են տուբազիդի ակտիվությամբ մոտ հատկություն և միաժամանակ  
ունեն ցածր տոքսիկականություն:

Այդ շարքի ակտիվ միացություններից մեկի՝ 8360 հիդրազոնի հատկու-  
թյունների մեջ փոփոխություններն ուսումնասիրելու նպատակով, նրա ինդո-  
լալին կորիդի առաջին դիրքում մացվել են բենզիլ կամ բենզոիլ խմբեր:  
Ստացված միացություններն սակայն ցուցաբերել են ավելի ցածր ակտիվու-  
թյուն, քան 8360 հիդրազոնը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Казраманов, „Проблемы туберкулеза“, 7, 69 (1963).
2. Р. О. Драбкина, М. С. Марова, „Проблемы туберкулеза“, 10, 63 (1965).
3. E. H. Runjon, Bull. int. Un. Tuberc., 29, 396 (1959).
4. J. Welssfeller, Y. Karassova, Acta microbiol. Acad. Sci. Hung., 7, 77 (1960).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хоренян,  
А. Г. Калайджян, Л. А. Колотян, А. А. Санасарян, Л. Д. Журули, С. Г. Ка-  
рагезян, В. Г. Сарафян, Арм. хим. ж., 19, 793 (1966).
6. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Л. С. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 538 (1966).
7. A. Kalir, S. Szaga, J. Med. Chem., 9, 793 (1966).

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

VI. РЕАКЦИИ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ  
 С МАЛЕИНОВОЙ, ФУМАРОВОЙ, КОРИЧНОЙ КИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

С. Г. АГБАЛЯН и Л. А. НЕРСЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 11 III 1968

При взаимодействии 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с фумаровой и малеиновой кислотами, а также с их эфирами получены 1-замещенные 5,6-дигидробенз(g)-пирроколин-3-он-2-уксусные кислоты и их эфиры, а при конденсации с коричной кислотой и ее метиловым эфиром — 1-замещенные 2-бензил-5,6-дигидробенз(g)-пирроколин-3-оны.

Библ. ссылок 3.

Целью настоящего исследования было выяснить, как реагируют 1-замещенные 3,4-дигидроизохинолины [1] с эфирами малеиновой, фумаровой и коричной кислот.

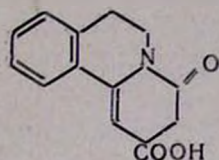
В литературе имеется лишь одно сообщение о конденсации диэтилового эфира малеиновой кислоты с енаминами с образованием циклобутанового соединения, неустойчивого при наличии водорода у  $\beta$ -углерода [2].

При нагревании 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с фумаровой или малеиновой кислотами до расплавления образовались фумарат и малеат 1-метил-3,4-дигидроизохинолина, из которых действием пикриновой и хлористоводородной кислот были получены пикрат и гидрхлорид 1-метил-3,4-дигидроизохинолина.

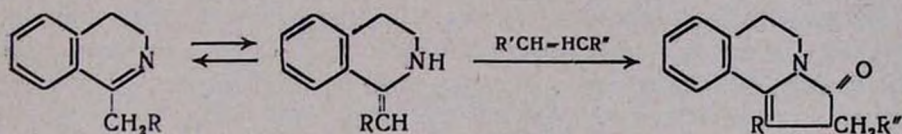
Фумарат и малеат при нагревании до 150—160° с выделением воды превратились в один и тот же продукт, не содержащий основного азота. Можно было предположить образование двух кислот (I, II). Образование (II) вероятнее, так как этот продукт идентичен кислоте полученной из 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и малеинового ангидрида [3], где образование пятичленного кольца согласуется с данными Тейлора [4]. Та же кислота (II) образуется при обработке щелочью продукта взаимодействия 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с диэфирами малеиновой или фумаровой кислот.

При конденсации различных 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с фумаровой кислотой (опыты проводились с фумаровой кислотой, так как в условиях опыта была возможна ангидридизация ма-

леиновой кислоты) во всех случаях наблюдалось образование 1-замещенных 5,6-дигидро-бенз(g)-пирроколин-3-он-2-уксусных кислот (II—VI), идентичных кислотам, синтезированным взаимодействием 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с малеиновым ангидридом [3]. Метилловый, а также этиловый эфиры кислоты (III) были синтезированы взаимодействием 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина с эфирами малеиновой и фумаровой кислот (VII, VIII).



I

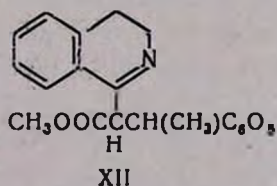


II—XI

- II  $R=H$ ;  $R''=COOH$ . III  $R=C_6H_5$ ;  $R''=COOH$ . IV  $R=CH_2CH_2CN$ ;  $R''=COOH$ .  
 V  $R=CH_2CH_2COOCH_3$ ;  $R''=COOH$ . VI  $R=COOCH_3$ ;  $R''=COOH$ .  
 VII  $R=C_6H_5$ ;  $R''=COOCH_3$ . VIII  $R=C_6H_5$ ;  $R''=COOC_2H_5$ . IX  $R=H$ ;  $R''=C_6H_5$ .  
 X  $R=C_6H_5$ ;  $R''=C_6H_5$ . XI  $R=COOC_2H_5$ ;  $R''=C_6H_5$ .

При взаимодействии 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с коричной кислотой и ее эфирами почти всегда наблюдали образование циклических продуктов (IX—XI).

Идентичность соединений, полученных конденсацией с коричной кислотой и с ее эфиром доказана сравнением их ИК спектров, точек плавления и данных элементарного анализа. В одном случае при перегонке наблюдалось сильное разложение; образовался продукт декарбоксилирования:



XII

Образование последнего вещества является иллюстрацией того, что реакция 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с ненасыщенными кислотами и их эфирами идет, по всей вероятности, по  $\beta$ -углерод 3,4-дигидроизохинолина, реагирующего в енаминой форме, с образованием продуктов конденсации, которые в дальнейшем подвергаются циклизации.

## Экспериментальная часть

*Малеат 1-метил-3,4-дигидроизохинолина.* Нагрели до 100° смесь 2,95 г (0,02 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 2,32 г (0,02 моля) малеиновой кислоты до образования однородного расплава и оставили на ночь. Образовавшиеся кристаллы растворили в спирте и осадили равным объемом эфира. Образовался кремовый порошок с т. пл. 79—82°, растворимый в воде. Выход 4,9 г. Найдено %: С 64,18; Н 6,12; N 4,91.  $C_{14}H_{13}NO_4$ . Вычислено %: С 64,37; Н 5,80; N 5,34.

*Фумарат 1-метил-3,4-дигидроизохинолина* получили, аналогично малеату, из 0,02 моля реагентов; т. пл. 127—129°. Выход 3,8 г. Найдено %: С 64,32; Н 5,87; N 5,33.  $C_{14}H_{13}NO_4$ . Вычислено %: С 64,37; Н 5,80; N 5,34.

*5,6-Дигидро-бенз(g)-пирроколин-3-он-2-уксусная кислота (II).*  
а) Нагрели 4,9 г малеата 1-метил-3,4-дигидроизохинолина при 180° 30 минут. Продукт реакции растворили в щелочи, экстрагировали эфиром для удаления смол, затем отфильтровали щелочной раствор, подкислили разбавленной соляной кислотой. Получили 1,3 г продукта циклизации с т. пл. 190—195° (с разложением). Найдено %: С 66,57; Н 5,75; N 5,54.  $C_{13}H_{13}NO_3$ . Вычислено %: С 66,37; Н 5,80; N 5,34.  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1650—1660,  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{OH}$  3100—3330  $см^{-1}$ .

б) При вышеописанной обработке из 3,8 г фумарата 1-метил-3,4-дигидроизохинолина образуется 1,1 г вещества с т. пл. 190—195° (с разложением). Найдено %: С 66,27; Н 5,98; N 5,78.  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1650—1660,  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{OH}$  3100—3300  $см^{-1}$ .

в) Из 2,95 г (0,02 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 2,88 г (0,02 моля) диметилового эфира малеиновой кислоты при нагревании в течение 30 минут при 150° и обработке, описанной в предыдущем опыте, получили 1,2 г кислоты (I) с т. пл. 190—195° (с разложением). Найдено %: С 66,20; Н 5,55; N 5,36.  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1650,  $\nu_{C=O}$  1715,  $\nu_{OH}$  3100—3300  $см^{-1}$ .

г) 1 г той же кислоты получили при взаимодействии 2,95 г (0,02 моля) 1-метил 3,4-дигидроизохинолина с 2,88 г (0,02 моля) диметилового эфира фумаровой кислоты в условиях опыта (а). Найдено %: С 67,06; Н 5,69; N 5,55;  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1640—1660,  $\nu_{C=O}$  1716—1720,  $\nu_{OH}$  3100—3300  $см^{-1}$ .

*Метиловый эфир 1-фенил-5,6-дигидро-бенз(g)-пирроколин-3-он-2-уксусной кислоты (VII).* Нагревали 4,4 г (0,02 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 2,9 г (0,02 моля) диметилового эфира фумаровой кислоты на металлической бане при 150—155° в течение 3 часов. Образовавшуюся густую массу кристаллизовали из эфира. Получили 2,67 г вещества, не образующего пикрата и гидрохлорида. Т. пл. 95—97°. Найдено %: С 75,60; Н 5,02; N 3,46.  $C_{21}H_{20}NO_3$ . Вычислено %: С 75,65; Н 5,74; N 4,19.  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1670—1690,  $\nu_{C=C}$  1620—1630,  $\nu_{C=O}$  (сл. эф.) 1730—1750  $см^{-1}$ .

*Этиловый эфир 1-фенил-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-он-2-уксусной кислоты (VIII).* 4,4 г (0,02 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 3,4 г (0,02 моля) диэтилового эфира малеиновой кислоты нагревали на металлической бане при 150—160° в течение 5 часов. Реакционную массу растворили в абсолютном эфире и осадили гексаном. Получили 0,8 г коричневого порошка, не дающего пикрата и гидрохлорида; т. пл. 80—85°. Найдено %: С 75,35; Н 6,18; N 4,20.  $C_{20}H_{21}NO_3$ . Вычислено %: С 75,84; Н 6,09; N 4,01.  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1670—1690,  $\nu_{C=C}$  1640,  $\nu_{C=O}$  (сл. эфирн.) 1720—1730  $cm^{-1}$ .

*1-Замещенные-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-(он)-уксусные кислоты.* При нагревании 0,01 моля 1-замещенного 3,4-дигидроизохинолина и 1,16 г (0,01 моля) фумаровой кислоты при 130—150° в течение 2 часов получили следующие вещества, не дающие пикратов и гидрохлоридов.

*1-Карбметоксиэтил-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-он-2-уксусная кислота (V).* Выход 1,5 г; т. пл. 95—100° (из гептана). Найдено %: С 65,54; Н 5,90; N 4,85.  $C_{18}H_{19}NO_5$ . Вычислено %: С 65,64; Н 5,81; N 4,25.  $\nu_{OH}$  3100—3300,  $\nu_{C=O}$  (сл. эфирн.) 1720—1730,  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1670—1690  $cm^{-1}$ .

*1-( $\beta$ -Цианэтил)-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-он-2-уксусная кислота (IV).* Выход 0,4 г; т. пл. 35—38°. Найдено %: С 64,62; Н 5,80; N 8,64.  $C_{17}H_{18}NO_3 \cdot H_2O$ . Вычислено %: С 64,36; Н 5,76; N 8,90.  $\nu_{C=N}$  2220,  $\nu_{OH}$  (кисл.) 3100—3300  $cm^{-1}$ .

*1-Карбметокси-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-он-2-уксусная кислота (VI).* Получили 1,35 г вещества с т. пл. 134—137° (из гептана). Найдено %: С 63,48; Н 4,95; N 4,36.  $C_{18}H_{19}NO_5$ . Вычислено %: С 63,74; Н 5,01; N 4,64.

*2-Бензил-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-он (IX).* а) 7,25 г (0,025 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 8,1 г (0,025 моля) метилового эфира коричной кислоты нагревали при 160° в течение 13 часов. Образовавшуюся густую массу перегнали в вакууме. Получили 8,3 г вещества, перегоняющегося при 216—220°/4 мм. Найдено %: С 82,62; Н 6,69; N 5,21.  $C_{19}H_{17}NO$ . Вычислено %: С 82,88; Н 6,92; N 5,08.  $\nu_{C=C}$  (амплн.) 1630—1670  $cm^{-1}$

б) Из 14,5 г (0,1 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 14,8 г (0,1 моля) коричной кислоты при нагревании в течение 4 часов при 145—150° получили 10,5 г вещества с т. кип. 217—220°/4 мм. Найдено %: С 82,54; Н 6,57; N 5,08.  $C_{19}H_{17}NO$ . Вычислено %: С 82,88; Н 6,22; N 5,08.  $\nu_{C=O}$  (амидн.) 1630—1680  $cm^{-1}$ .

*1-Фенил-2-бензил-5,6-дигидро-бенз(г)-пирроколин-3-он (X).* а) 8,8 г (0,04 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 6 г (0,04 моля) коричной кислоты нагревали при 150—160° в течение 15 часов. После перегонки в вакууме получили 7,5 г вещества, перегоняющегося при 226—230°/3 мм. Найдено %: С 85,15; Н 6,51; N 4,19.  $C_{25}H_{21}NO$ . Вы-

числено %: С 85,44; Н 6,02; N 3,98,  $\nu_{\text{C=O}}$  (амидн.) 1660—1680,  $\nu_{\text{C—C}}$  1620  $\text{см}^{-1}$ .

б) Из 8,8 г (0,04 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 6,44 г (0,04 моля) метилового эфира коричной кислоты после 14-часового нагревания при 180—190° и перегонки в вакууме получили 9,4 г вещества с т. кип. 225—230°/3 мм. Найдено %: С 85,49; Н 6,33; N 4,29.  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}$ . Вычислено %: С 85,44; Н 6,02; N 3,98.  $\nu_{\text{C=O}}$  (амидн.) 1670  $\text{см}^{-1}$ .

1-Карбметокси-2-бензил-5,6-дигидро-бенз (g)-пирроколин-3-он (XI). 6 г (0,03 моля) метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты и 4,8 г (0,03 моля) метилового эфира коричной кислоты нагревали при 160° 15 часов. После перегонки в вакууме получили стекловидную массу с т. кип. 240—245°/6 мм. При растирании с гептаном образовалось 1,5 г красноватого порошка. Найдено %: С 75,32; Н 6,07; N 4,55.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ . Вычислено %: С 75,43; Н 6,02; N 4,19.

Метилловый эфир  $\beta$ -фенил- $\alpha$ -[1-(3,4-дигидроизохинолин)]-масляной кислоты (XII). 6,8 г (0,04 моля) метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты и 6 г (0,04 моля) коричной кислоты нагревали на металлической бане при 150—160° в течение 7 часов. Реакционную смесь перегнали в вакууме. Выделенную после перегонки густую массу растворили в абсолютном эфире, отфильтровали от кристаллических примесей. После отгонки эфира и повторной перегонки в вакууме получили 2 г вещества, перегоняющегося при 232—234°/2 мм. Найдено %: С 78,64; Н 6,79; N 4,59.  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено %: С 78,34; Н 6,88; N 4,55. Пикрат—желтые кристаллы с т. пл. 164°. Найдено %: N 10,46. Вычислено %: N 10,45.

# 1-ՄԵԹԻԼ-3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒԶՈՒՆԻՆՈՒՆԻ ՄԵԹԻԼ ԽՄԲԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

VI. 1-ՑԵՂԱԿԱՎԱԾ 3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒԶՈՒՆԻՆՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ  
ՄԱԼԵՆԱԹԹՎԻ, ՖՈՒՄԱՐԱԹԹՎԻ, ԴԱՐՋՆԱԹԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԱՐԱՅԱՆ Է Լ. Ա. ՆԵՐՍԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է պարզաբանել, թե ինչպե՞ս են ռեակցիայի մեջ մտնում 1-տեղակալված 3,4-դիհիդրոիզոխինոլինները մալեինաթթվի, ֆումարաթթվի, դարձնաթթվի էսթերների հետ, որոնք տիպիկ ալկեղատորներ են Միխաելի ռեակցիայում, ինչպես նաև մալեինաթթվի, դարձնաթթվի և ֆումարաթթվի հետ, որոնց կիրառումը Միխաելի ռեակցիայում քիչ է ուսումնասիրված:

Գարզված է, որ ֆումարաթթվի և մալեինաթթվի, ինչպես նաև նրանց էսթերների հետ 1-տեղակալված 3,4-դիհիդրոիզոխինոլինների փոխազդմամբ

գոլանում են 1-տեղակալված 5,6-դիհիդրոբենզ(ց)-պիրոկոլին-3-ոն-2-քացա-  
խաթթուներ և նրանց էսթերները:

1-Տեղակալված 3,4-դիհիդրոբ(սինդրոնների և ֆումարաթթվի փոխ-  
ադդամաբ ստացվող թթուները նույնական էին ակն թթուների հետ, որոնք  
ստացվում են 1-տեղակալված 3,4-դիհիդրոբ(սինդրոնների և մալեինաթթվի  
փոխադդամաբ:

Դարչնաթթվի և նրա մեթիլէսթերի կոնգենսմամբ ստացվում են 1-տե-  
ղակալված 2-բենզիլ-5,6-դիհիդրոբենզ(ց)-պիրոկոլին-3-ոններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Азбала, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамиян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
2. Дж. Шмушкович, Успехи органической химии, 4, 48, Изд. "Мир", Москва, 1966.
3. С. Г. Азбала, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
4. E. C. Taylor, E. S. Hand, J. Am. Chem. Soc., 85, 770 (1963).

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕНИЦИЛЛИНОВ

### II. НЕКОТОРЫЕ $\alpha$ -ЗАМЕЩЕННЫЕ $\beta$ -(1-НАФТИЛ)ЭТИЛПЕНИЦИЛЛИНЫ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Е. БАДАЛЯН, Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН и Н. Г. ОГАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

Получено несколько  $\alpha$ -замещенных  $\beta$ -(1-нафтил)этилпенициллинов. В качестве заместителей взяты фуран, тетрагидрофуран, бензофуран и 5- и 4,5-замещенные фураны. Полученные пенициллины обладают антибактериальным действием, спектр которого совпадает со спектром бензилпенициллина. Некоторые из них по уровню антибактериальной активности сравнимы с бензилпенициллином и в 15—60 раз более активны в отношении устойчивых к бензилпенициллину стафилококков; скорость их инактивации в 2—3 раза меньше, чем у бензилпенициллина.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 10.

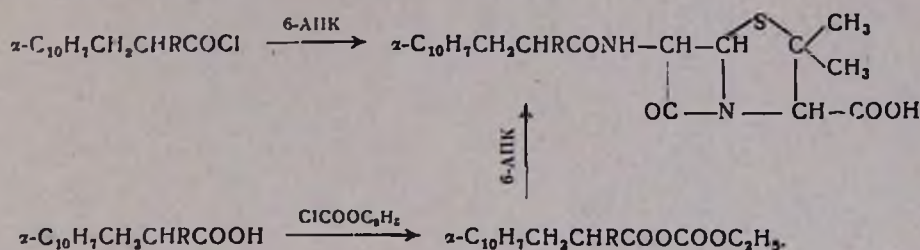
Количество производимых промышленностью биосинтетических пенициллинов очень ограничено и они имеют ряд существенных недостатков: ограниченный грамположительными микробами спектр действия, устойчивость многих штаммов к применяемым в настоящее время пенициллинам, нестойкость в кислой среде и т. д.

Получение новых пенициллинов определенного строения стало возможным лишь после открытия 6-аминопенициллановой кислоты (6-АПК) [1] и, в особенности, после разработки удобного энзиматического гидролиза бензилпенициллина [2, 3]. В зависимости от строения карбоновых кислот в 6-АПК можно ввести любой ацилирующий остаток со всевозможными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими остатками. Кроме того, это направление дает гораздо больше возможностей для изучения зависимости антибиотических свойств пенициллинов от строения боковой цепи.

Нами получено несколько пенициллинов, содержащих в боковой цепи, как ароматический, так и гетероциклический остатки. В качестве ароматического радикала был выбран 1-нафтил, так как некоторые производные нафталина, как, например, нафциллин—натриевая соль 6-(2-алкокси-1-нафтимидо)пенициллановой кислоты, оказались более активными и устойчивыми, чем метициллин [4, 5], а в качестве второго заместителя были взяты производные фурана, также хорошо зарекомендовавшие себя при синтезе различных полусинтетических пенициллинов [6].

Ожидалось, что сочетание в боковой цепи молекулы пенициллина нафтильной и фурильной групп придаст ему как повышенную кислотостойкость, так и широкий спектр антибактериального действия.

Синтез исходных кислот и их хлорангидридов описан ранее [7]. Ацилирование 6-АПК производилось двумя методами: хлорангидридным [8] и смешанно-ангидридным [9], по схеме:



ИК спектры подтвердили наличие в полученных пенициллинах  $\beta$ -лактамного и тиазолидинового колец (поглощение в области  $1750\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ ), амидной ( $1667\text{ см}^{-1}$ ), карбоксильной группы и соответствующих заместителей в боковой цепи. Тонкослойная хроматография пенициллинов, проведенная по методу Васильевой [10], показала их достаточную чистоту. В таблице 1 приведены некоторые физико-химические свойства и антибактериальные спектры полученных пенициллинов.

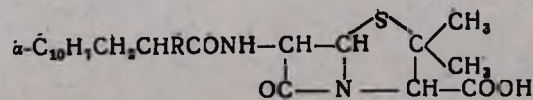
Пенициллины испытаны в виде натриевых солей. Однократно переносимая доза при внутривенном введении мышам колеблется от 125 до 750 мг/кг. Иодометрическая активность пенициллинов этой группы показала наличие как активных препаратов (936—1062 ед./мг), так и препаратов, полностью лишенных активности.

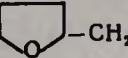
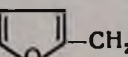
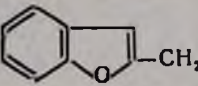
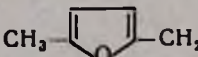
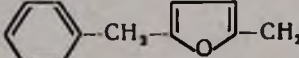
Изучение антибактериальных свойств пенициллинов проводилось методом двукратных серийных разведений на мясопептонном бульоне (рН 7,2—7,4). Действие препаратов изучалось на грамположительных и грамотрицательных бактериях: *staph. aureus* 209 p, *staph. albus*, *B. subtilis*, *B. megaterium*, *E. coli*, *E. taphi*, *sh. dysenteriae* Flexneri, *prot. Vulgaris*, *ps. aeruginosa*, *V. Metschnikoff*.

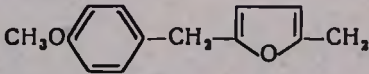
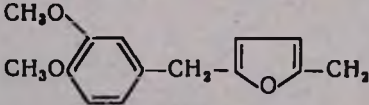
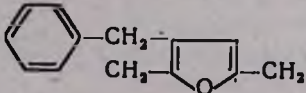
Испытанные пенициллины обладают антибактериальным действием только в отношении грамположительных микроорганизмов. В таблице 1 приведены минимальные концентрации пенициллинов, задерживающие рост грамположительных бактерий. По уровню антибактериальной активности препараты №№ 3, 5, 6, 7, 10 сопоставимы с бензилпенициллином. Антибактериальное действие полученных пенициллинов определялось также в отношении устойчивых к бензилпенициллину штаммов стафилококков, выделенных в клинике (табл. 2). Как видно из приведенной таблицы, некоторые пенициллины обладают заметной активностью (препараты №№ 3, 5, 9, 10); их минимальная бактериостатическая концентрация в 15—60 раз меньше, чем у бензилпенициллина.

Для определения скорости инактивации активных пенициллинов был изучен их гидролиз стафилакокковой пенициллиназой. Скорость гидролиза определялась йодметрическим методом. На рисунке 1 при-

Таблица 1



| № препарата | R'                                                                                | Молекулярная формула                                            | Выход, % | Т. пл., °C | А н а л и з, % |            |          |            | R <sub>f</sub> | Иодометрическая актив-ность, ед./мг | Минимальная бактериостати-ческая концентрация, (мкг/мл) |              |               |                 | Переносимая доза, мг/кг |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------|------------|----------------|------------|----------|------------|----------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------|---------------|-----------------|-------------------------|
|             |                                                                                   |                                                                 |          |            | N              |            | S        |            |                |                                     | staph- aureus 209 p                                     | staph. albus | B. sib- illis | B. mega- terium |                         |
|             |                                                                                   |                                                                 |          |            | найде-но       | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |                |                                     |                                                         |              |               |                 |                         |
| 1           | 2                                                                                 | 3                                                               | 4        | 5          | 6              | 7          | 8        | 9          | 10             | 11                                  | 12                                                      | 13           | 14            | 15              | 16                      |
| 1           |  | C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S | 64,7     | 77—78*     | 7,26           | 7,02       | 8,24     | 8,03       | 0,77           | 0                                   | 6,2                                                     | 6,2          | 500           | >250            | 500                     |
| 2           |  | C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S | 72,6     | 65—67      | 5,86           | 5,81       | 6,68     | 6,63       | 0,71           | 132                                 | 0,19                                                    | 0,19         | 62,5          | >125            | 500                     |
| 3           |  | C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S | 76,9     | 102—103    | 6,02           | 5,85       | 6,55     | 6,69       | 0,71           | 1062                                | 0,09                                                    | 0,04         | 3,9           | 7,8             | 250                     |
| 4           |  | C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S | 79,4     | 115—116*   | 5,47           | 5,30       | 6,32     | 6,06       | 0,73           | 0                                   | 15,6                                                    | 7,8          | >500          | 500             | 750                     |
| 5           |  | C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S | 71,2     | 80—81*     | 5,80           | 5,68       | 6,65     | 6,50       | 0,75           | 766                                 | 0,03                                                    | 0,06         | 3,9           | 7,8             | 125                     |
| 6           |  | C <sub>33</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S | 70,3     | 78—80*     | 5,18           | 4,93       | 5,60     | 5,64       | 0,68           | 568                                 | 0,09                                                    | 0,024        | 3,9           | 3,9             | 125                     |

| 1  | 2                                                                                 | 3                     | 4    |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------|
| 7  |  | $C_{34}H_{34}N_2O_8S$ | 69,8 |
| 8  |  | $C_{35}H_{36}N_2O_7S$ | 58,1 |
| 9  |  | $C_{28}H_{30}N_2O_5S$ | 70,3 |
| 10 |  | $C_{34}H_{34}N_2O_5S$ | 65,2 |

\* Плавятся с разложением,

Продолжение таблицы 1

| 5        | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11  | 12   | 13    | 14   | 15   | 16  |
|----------|------|------|------|------|------|-----|------|-------|------|------|-----|
| 101—103* | 4,54 | 4,68 | 5,43 | 5,35 | 0,78 | 518 | 0,09 | 0,19  | 7,8  | 15,6 | 125 |
| 82—84*   | 4,21 | 4,45 | 5,23 | 5,09 | 0,75 | 345 | 0,24 | 0,48  | 15,6 | 31,2 | 125 |
| 96—98*   | 5,36 | 5,53 | 6,25 | 6,33 | 0,79 | 236 | 0,39 | 0,19  | 7,8  | 7,8  | 250 |
| 82—84    | 4,80 | 4,81 | 5,28 | 5,50 | 0,74 | 936 | 0,04 | 0,003 | 3,9  | 31,2 | 125 |

ведены данные о сравнительной инактивации пенициллинов за 1 час. Из приведенных данных видно, что эти препараты гидролизуются в меньшей степени, чем бензилпенициллин. Гидролиз наиболее устойчивого пенициллина (препарат № 10) изучался в динамике. Если за 3 5 часа бензилпенициллин, взятый в опыт, инактивируется на 100%, то в тех же условиях препарат № 10 инактивируется только на 36%

Таблица 2

| № препарата       | Число штаммов устойчивых стафилококков                          |           |           |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
|                   | 5                                                               | 3         | 4         |
|                   | Минимальная бактериостатическая концентрация, $\mu\text{кг/мл}$ |           |           |
| 1                 | >500                                                            | >500      | >500      |
| 2                 | 31,2—125                                                        | 125—500   | 62,5—500  |
| 3                 | 7,8—250                                                         | 62,5—250  | 250—500   |
| 4                 | >500                                                            | >500      | >500      |
| 5                 | 15,6—31,2                                                       | 31,2—125  | 31,2—250  |
| 6                 | 15,6—125                                                        | 62,5—125  | 31,2—62,5 |
| 7                 | 31,2—125                                                        | 62,5—125  | 62,5—125  |
| 8                 | 31,2—125                                                        | 125—250   | 125—500   |
| 9                 | 3,9—31,2                                                        | 31,2—250  | 15,6—500  |
| 10                | 7,8—31,2                                                        | 31,2—62,5 | 15,6—125  |
| Бензил-пенициллин | 250—500                                                         | 500—1000  | 1000—2000 |

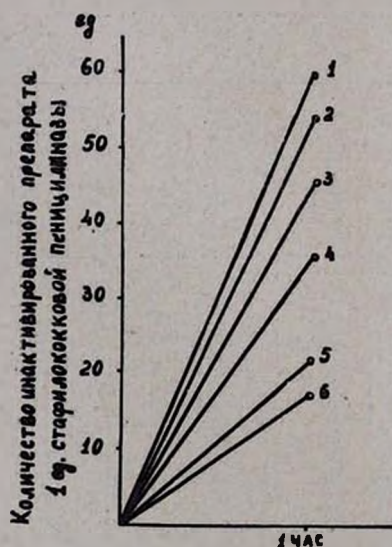


Рис. Скорость инактивации препаратов: 1 — бензилпенициллин, 2 — препарат № 5, 3 — препарат № 4, 4 — препарат № 6, 5 — препарат № 7, 6 — препарат № 10.

## Экспериментальная часть

**Хлорангидридный метод.** В круглодонную колбу помещают раствор 0,1 моля хлорангидрида в 20 мл ацетона и при перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение 15—20 минут добавляют водно-ацетоновый раствор натриевой соли 6-АПК, полученной прибавлением 2,16 г (0,01 моля) 6-АПК в 20 мл ацетона к раствору 2,2 г (0,025 моля) бикарбоната натрия в 40 мл воды. Смесь перемешивают 4 часа, прибавляют 100 мл воды и в вакууме на холоду отгоняют большую часть ацетона. Остаток экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют 1 н соляной кислотой до pH 2 и выделившийся пенициллин экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и в течение 30—40 минут взбалтывают с 2—3 г активированного угля. Эфирный раствор отфильтровывают и обрабатывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия до pH 7. Водный слой экстрагируют эфиром и подвергают лиофильной сушке (табл. 1).

**Ангидридный метод.** К раствору 0,01 карбоновой кислоты в 30 мл ацетона при перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляют раствор 1,2 г (0,012 моля) триэтиламина в 15 мл ацетона и 1,5 г (0,014 моля) этилхлорформината в 10 мл ацетона. Смесь перемешивают 30 минут, удаляют охлаждающую баню, дают принять комнатную температуру и отфильтровывают осадок. Фильтрат прибавляют при перемешивании к смеси 2,8 г (0,013 моля) 6-АПК в 60 мл ацетона и 100 мл 2,5%-ного раствора бикарбоната натрия. Если при этом происходит выделение маслянистого осадка, то к смеси прибавляют ацетон до его полного исчезновения. Смесь оставляют на ночь, после чего экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют 1 н соляной кислотой до pH 2 и выделившийся пенициллин экстрагируют эфиром. К эфирному экстракту добавляют 10—15 мл воды и подщелачивают 2,5%-ным раствором бикарбоната натрия до pH 8. Выделение, очистку и сушку пенициллина производят аналогично вышеописанному (табл. 1).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԻՍԱՍԻՆԹԵՏԻԿ ՊԵՆԻՑԻԼԻՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ:

II. ՄԻ ՔԱՆԻ  $\alpha$ -ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ  $\beta$ -(1-ՆԱՖԹԻԼ)-ԷԹԻԼՊԵՆԻՑԻԼԻՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Ե. ԲԱԴԱՅԱՆ, ՅՈՒ. Զ. ՏԵՐ-ԶԱՔԱՐՅԱՆ Ե Ն. Գ. ՕԶԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Ստացվել է փորձարկվել են մի քանի  $\alpha$ -տեղակալված  $\beta$ -(1-նաֆթիլ)-էթիլպենիցիլիններ, որոնցից մի քանիսն իրենց ազդեցութեամբ համեմատելի են բենզիլպենիցիլինի հետ, 15—60 անգամ ավելի ակտիվ են բենզիլպենիցիլինի հանդեպ կալուն շտամների նկատմամբ և 2—4 անգամ ավելի չափազանց են քայքայվում, քան բենզիլպենիցիլինը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. Batchelor, F. Dojle, H. Nayler, G. Robinson*, *Nature*, 183, 257 (1959).
2. *H. Huang, A. English, T. Seto, G. Shul, B. Sobin*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3790 (1960).
3. *G. Rolinson, F. Batchelor, D. Butterworth, J. Cameron-Rood, M. Cole, G. Enstence, M. Hart, M. Richards, E. Cheln*, *Nature*, 187, 236 (1960).
4. *A. White*, Сборник „Antimicrobial Agents and Chemotherapy“, Ann. Arbor. Michigan, 1962 г., стр. 629.
5. *E. Foltz, B. Graves, A. Rosenblatt*, Сборник „Antimicrobial Agents and Chemotherapy“, Ann. Arbor. Michigan, 1962 г., стр. 568.
6. *А. Л. Мнджоян*, История естествознания и техники в Армении, 5, (1969).
7. *А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян*, Арм. хим. ж. (в печати).
8. *Y. Perron, W. Minor, C. Holdrege, W. Gottstein, J. Godfrey, L. Crast, R. Babel, L. Cheny*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3934 (1960).
9. *C. Alfred, W. Hoover, R. John*, патент США 3,041,332 26/VI, 1962; [С. А., 57, 15117 (1962)].
10. *Б. Васильева, И. Цесляк*, Антибиотики, 10, 877 (1965)..

## УДК 678.744.422+678.744.53

### III. АЦЕТАЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Научно-исследовательский институт полимеризационных процессов

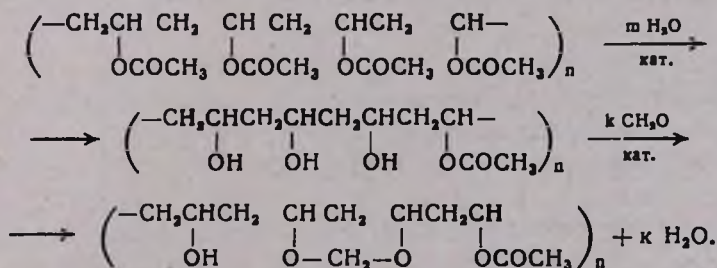
Поступило 12 IX 1967

Исследованы процесс ацеталирования поливинилацетата в водно-уксуснокислой среде формальдегидом в присутствии минеральных кислот и влияние концентрации компонентов и катализатора на скорость и глубину реакции ацеталирования; установлены оптимальные условия ведения процесса. Установлена зависимость растворимости поливинилформала от молекулярного веса исходного поливинилацетата и температуры процесса.

Рис. 7, табл. 1, библи. ссылок 10.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было отмечено, что растворимый в доступных растворителях поливинилформаль можно получить, если исходить из поливинилацетата с молекулярным весом не более 25000. В данном сообщении приводятся результаты исследования процесса ацеталирования поливинилацетата формальдегидом в водно-уксуснокислой среде в присутствии катализаторов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Процесс ацеталирования протекает по следующей схеме:



Таким образом, реакции гидролиза поливинилацетата с образованием частично омыленного поливинилацетата и ацеталирование полученного продукта формальдегидом приводят к образованию поливинилформаль. Наличие в конечном продукте гидроксильных групп дает основание предполагать, что поливинилформаль образуется из поливинилацетата через поливиниловый спирт.

Условия процесса и применяющиеся катализаторы вполне подходят как для гидролиза поливинилацетата, так и для ацеталирования поливинилового спирта.

В литературе имеется много данных относительно непосредственного ацеталирования поливинилацетата в различных растворителях: в спиртах, эфирах, уксусной кислоте и др. [3—10]. Однако, ни один из описанных в литературе методов не обеспечивает получение хорошо растворимого в доступных растворителях поливинилформала.

Выбор водного раствора уксусной кислоты — среды для ацеталирования поливинилацетата, обуславливается тем, что процесс полимеризации винилацетата с получением поливинилацетата также осуществляется в водно-уксуснокислой среде, что позволяет резко сократить число необходимых операций и упростить технологические процессы получения поливинилформала. При этом отпадает и надобность выделения поливинилацетата из реакционной среды, его промывка, сушка и растворение в уксусной кислоте. Значительно упрощается процесс регенерации растворителя, так как сама уксусная кислота образуется в процессе ацеталирования поливинилацетата и, таким образом, устраняется ввод нового компонента в реакционную смесь.

### Экспериментальная часть

С целью получения растворимого поливинилформала и установления оптимальных условий ацеталирования поливинилацетата по выбранному способу проводились опыты по следующей методике. К реакционной смеси, полученной при полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты в присутствии персульфатного инициатора и регулятора полимеризации [1], добавлялись определенные количества катализатора — соляной или серной кислот и формалина. О ходе ацеталирования судили по результатам анализа на содержание ацетальных и ацетатных групп во взятых через каждые 3—4 часа пробах. После завершения процесса ацеталирования реакционная смесь разбавлялась 40%-ным водным раствором уксусной кислоты при соотношении разбавитель : реакционная смесь 1 : 1; из этого раствора поливинилформаль осаждался в виде порошка при медленном добавлении воды к смеси и интенсивном ее перемешивании. Осажденный порошкообразный полимер выделяли из маточного раствора фильтрованием, промывали сначала водой, а затем слабым раствором карбоната натрия (0,03—0,05%) и сушили при 70—75° в течение 4—5 часов.

Проводилась серия опытов с целью определения зависимости процесса ацеталирования поливинилацетата и растворимости получаемого поливинилформала от молекулярного веса и концентрации исходного полимера, температуры реакции, концентрации формальдегида и среды ацеталирования.

*Влияние молекулярного веса поливинилацетата и температуры процесса на растворимость поливинилформала.* Полимеризация винилацетата проводилась по описанной ранее рецептуре [2].

Температура реакции ацеталирования изменялась в пределах 60—85°, а молекулярный вес поливинилацетата — от 8600 до 57000.

В качестве растворителя при определении растворимости поливинилформала использовалась смесь хлорбензола и этилцеллозольва в весовом соотношении 1 : 1. Полимер считался растворимым, когда

его 12,5%-ный раствор в смеси растворителей при длительном хранении не подвергался желатинизации.

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица  
Зависимость растворимости полимера от условий  
ведения процесса

| Температура, °C | Молекулярный вес исходного ПВА | Содержание функциональных групп, % |                       | Растворимость ПВФ в смеси этилцеллозольва и хлорбензола = 1:1 |
|-----------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------|
|                 |                                | —OCH <sub>2</sub> O—               | —OСOCH <sub>3</sub> — |                                                               |
| 60              | 57000                          | 34,8                               | 4,6                   | не растворим                                                  |
|                 |                                | 35,0                               | 6,1                   |                                                               |
| 60              | 20000                          | 33,3                               | 5,5                   |                                                               |
|                 |                                | 34,2                               | 4,6                   | растворим                                                     |
|                 |                                | 34,5                               | 4,3                   |                                                               |
|                 |                                | 31,5                               | 4,6                   |                                                               |
| 60              | 140000                         | 33,4                               | 5,1                   |                                                               |
|                 |                                | 33,6                               | 4,2                   |                                                               |
|                 |                                | 34,7                               | 4,7                   |                                                               |
|                 |                                | 35,8                               | 4,1                   | растворим                                                     |
|                 |                                | 34,3                               | 4,2                   | растворим                                                     |
| 60              | 8600                           | 35,1                               | 3,8                   |                                                               |
|                 |                                | 36,1                               | 4,3                   |                                                               |
| 70              | 57000                          | 35,2                               | 5,9                   | не растворим                                                  |
| 70              | 20000                          | 34,7                               | 5,0                   | не растворим                                                  |
| 85              | 20000                          | 35,7                               | 6,2                   | не растворим                                                  |

Эти данные показывают, что при продолжительности ацеталирования поливинилацетата 20 часов и температуре процесса 60° изменение молекулярного веса исходного полимера в пределах 8600 до 57000 на содержание ацетатных и ацетальных групп в получаемом поливинилформале заметного влияния не оказывает, однако резко изменяет его растворимость. Так, например, поливинилацетат с молекулярным весом 8600—20000 дает растворимый, а поливинилацетат с молекулярным весом 57000—нерастворимый поливинилформаль.

На растворимость поливинилформалья аналогичное влияние оказывает также повышение температуры реакции. При использовании поливинилацетата с молекулярным весом 20000 и при проведении процесса его ацеталирования при различных температурах, например, при 60 и 85°, получается, соответственно, растворимый и плохо растворимый поливинилформаль. Следует отметить, что при проведении полимеризации винилацетата в тех же условиях, но без применения регуляторов полимеризации, образуется разветвленный поливинилацетат и, независимо от молекулярного веса и температуры процесса ацеталирования, он не дает хорошо растворимого поливинилформалья.

Воздействие высокой температуры при ацеталировании на растворимость поливинилформалья, возможно, объясняется образованием межмолекулярных связей между отдельными макромолекулами линейного поливинилформалья. Влияние же наличия регуляторов при

полимеризации винилацетата на растворимость получаемого поливинилформаль связано с уменьшением степени полидисперсности и разветвленности поливинилацетата [2].

*Зависимость скорости ацеталирования от концентрации поливинилацетата.* Проводились две серии опытов при температуре  $60^\circ$ , при которых концентрация поливинилацетата в исходном растворе изменялась в пределах от 20 до 35%. В первой серии в качестве катализатора была использована 36% соляная кислота (4,2% от смеси), а во второй серии — концентрированная серная кислота (3,0% от веса смеси). Результаты изображены в виде графиков (рис. 1 и 2).

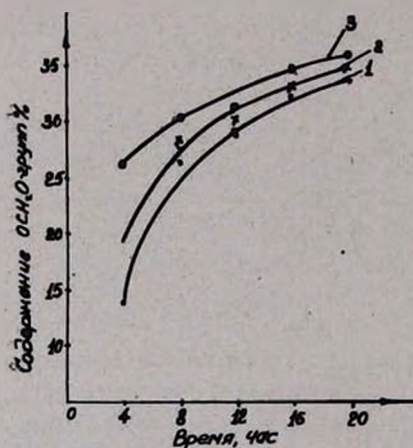


Рис. 1. Зависимость скорости ацеталирования от концентрации поливинилацетата в ацетилирующей смеси (в присутствии HCl): 1 — 36% ПВА; 2 — 25% ПВА; 3 — 20% ПВА.

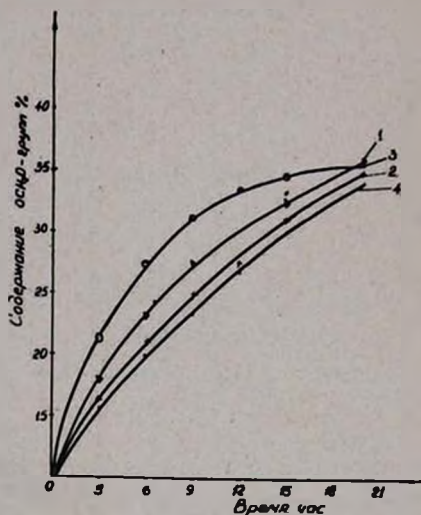


Рис. 2. Зависимость скорости ацеталирования от концентрации поливинилацетата в ацетилирующей смеси (в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 1 — 20% ПВА; 2 — 25% ПВА; 3 — 30% ПВА; 4 — 35% ПВА.

На основании приведенных результатов можно заключить, что повышение концентрации поливинилацетата в исходном растворе приводит к ускорению процесса ацеталирования и незначительному увеличению степени ацеталирования конечного продукта. Однако, увеличение концентрации полимера в растворе лимитируется вязкостью среды.

При применении в качестве катализатора соляной или серной кислот указанных выше концентраций не наблюдается заметного различия ни в скорости, ни в степени ацеталирования конечного продукта.

Но в качестве катализатора серная кислота имеет перед соляной кислотой некоторое преимущество: она менее корродирует и позволяет получить полимер более светлого цвета, хотя и с теми же диэлектрическими показателями, что и полимер, полученный при использовании соляной кислоты.

**Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.** Из испытанных при ацеталировании поливинилацетата в качестве катализаторов минеральных кислот, ароматических сульфокислот и ионообменных смол наиболее подходящими в водно-уксуснокислой среде оказались  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в присутствии которых проводились все исследования.

При опытах данной серии концентрация соляной кислоты изменялась в пределах от 2,3 до 7,0%, а серной кислоты—от 2,0 до 5,0%.

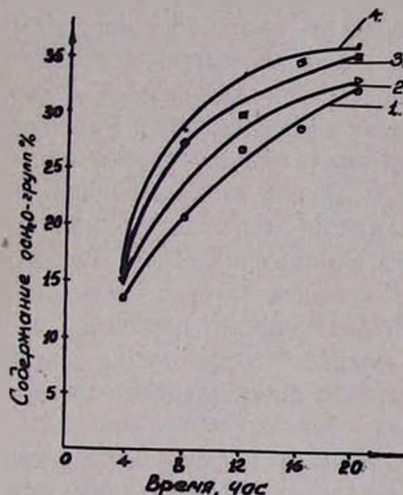


Рис. 3. Зависимость скорости ацеталирования поливинилацетата от количества катализатора ( $\text{HCl}$ ): 1 — 2,3; 2 — 3,6; 3 — 4,2; 4 — 7,0%  $\text{HCl}$ .

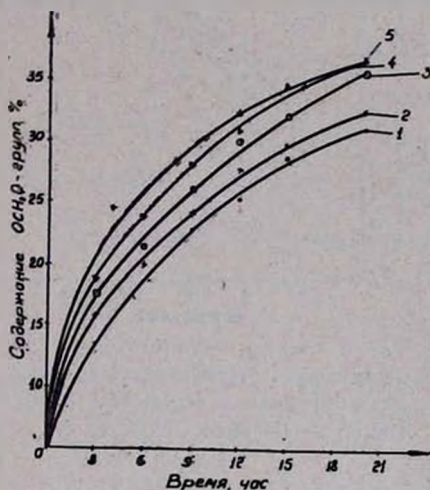


Рис. 4. Зависимость скорости ацеталирования поливинилацетата от количества катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 1 — 2,0; 2 — 2,5; 3 — 3,0; 4 — 3,5; 5 — 5,0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Результаты изображены в виде графиков (рис. 3 и 4). Они показывают, что увеличение концентрации катализатора в реакционной среде приводит к значительному увеличению скорости реакции ацеталирования; так, например, при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0% и 5,0% содержание формильных групп в полимере через 9 часов после начала реакции составляет 22 и 30%, соответственно. Примерно такая же картина наблюдается при изменении концентрации соляной кислоты. Однако, увеличение концентрации катализатора одновременно увеличивает расход щелочи на его нейтрализацию и затрудняет последующий процесс—осаждение поливинилформальа из гомогенного раствора водой. Поэтому оптимальной концентрацией катализатора можно принять 2,5—3,5%, что позволяет завершить процесс через 20—25 часов.

**Зависимость скорости реакции от концентрации формальдегида.** Для полного ацеталирования одного моля поливинилацетата теоретический расход формальдегида составляет 0,5 моля. Поэтому при изучении влияния мольного соотношения исходных компонентов на глубину реакции ацеталирования проводились опыты, при которых

количество формальдегида варьировалось в пределах от 0,5 до 1,2 моля на моль поливинилацетата. Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 5).

Приведенные данные показывают, что уменьшение избыточного количества формальдегида значительно увеличивает продолжительность

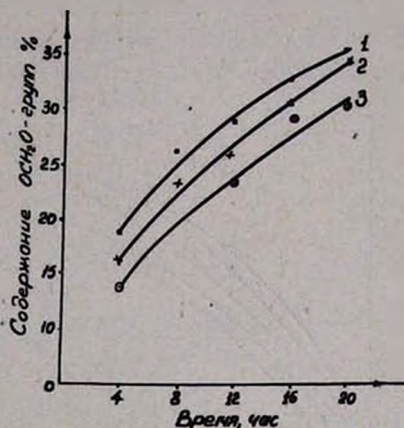


Рис. 5. Зависимость степени ацеталирования поливинилацетата от количества формальдегида: 1—1,2 моля  $\text{CH}_2\text{O}$ ; 2—1,0 моля  $\text{CH}_2\text{O}$ ; 3—0,5 моля  $\text{CH}_2\text{O}$ .

ацеталирования. Например, при мольном соотношении 1,2 и 0,5 содержание метилальных групп в полимере до 25% достигается через 8 и 16 часов, соответственно, т. е. в этом интервале скорость реакции уменьшается в два раза. Однако, увеличение избыточного количества формальдегида в реакционной среде, с другой стороны, приводит к увеличению расхода формальдегида на единицу продукта. Поэтому целесообразнее за счет увеличения продолжительности процесса снизить мольное соотношение формальдегид : поливинилацетат до 0,6—0,7 : 1,0.

*Зависимость скорости реакции от концентрации уксусной*

*кислоты.* Так как ацеталирование поливинилацетата проводится в водном растворе уксусной кислоты, определенный интерес представляло также изучение влияния концентрации уксусной кислоты на

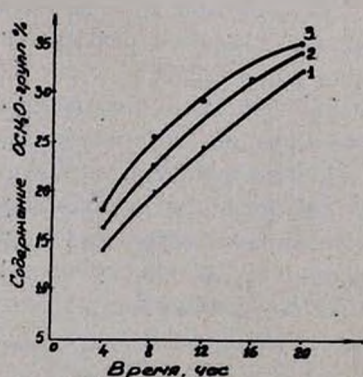


Рис. 6. Зависимость степени ацеталирования поливинилацетата от концентрации ацеталирующей среды: 1—41,2; 2—48,4; 3—54,0%.

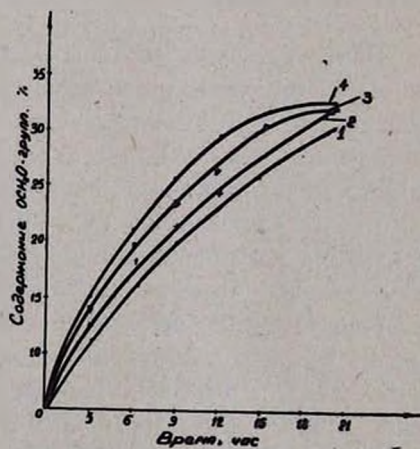


Рис. 7. Зависимость скорости ацеталирования поливинилацетата от концентрации уксусной кислоты: 1—30; 2—40; 3—50; 4—60%.

скорость процесса. Концентрация уксусной кислоты в исходном гомогенном растворе варьировалась в пределах от 30 до 60%. Аналогичные опыты проводились как в присутствии соляной, так и серной кислот. Результаты изображены в виде графиков (рис. 6 и 7).

Приведенные данные показывают, что увеличение концентрации уксусной кислоты приводит к увеличению скорости ацеталирования, что совпадает с литературными данными. Однако, максимальная концентрация уксусной кислоты в исходном растворе не может превышать 55—60%, так как она является оптимальной при полимеризации винилацетата.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ:

#### III. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱՑԵՏԱԼԱՑՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Զ. Խ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ռ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

#### Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ն Մ

Ուսումնասիրվել է պոլիվինիլացետատի ացետալացումը ֆորմալդեհիդի, քացախաթթվի ջրային լուծույթում, անօրգանական թթուների ներկայությամբ: Որոշված է պոլիվինիլֆորմալի լուծելիության կախումը ելանյութ պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռից և պրոցեսի ջերմաստիճանից: Ուսումնասիրվել է կատալիզատորի, ֆորմալդեհիդի, պոլիվինիլացետատի և քացախաթթվի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը ացետալացման արագության և խորության վրա:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, С. Х. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 442 (1969).
2. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 627 (1969).
3. Германский патент 664648; [С. А., 32, 274 (1938)].
4. Французский патент 820105, [С. А., 32, 5535 (1938)].
5. С. Ушаков, О. Ис, ЖПХ, 19, 853 (1946).
6. A. F. Futzugh, F. Lavin, C. O. Morrison, J. Electrochem. Soc., 100, 341 (1953).
7. Британский патент 745686; [С. А., 50, 12543 (1956)].
8. Jamada, Koto, Chem. High. polymers (Japan), 6, 292 (1949).
9. Германский патент 878,861; [С. А. 51, 2324 (1957)].

## ДИНАМИКА АДсорбЦИИ И ДЕСорбЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА СТЭК НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Д. Н. АВЕТИСЯН, Н. Г. КАРАПЕТАН и А. С. ТАРХАНЫН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 21 VI 1968

Изучена динамика адсорбции СТЭК-а из его водных растворов на угле АГ-3. Получены выходные кривые, кривые распределения и зависимости времени защитного действия от длины слоя угля. Изучена динамика десорбции СТЭК-а с угля ацетоном. Получены кривые зависимости процесса десорбции от скорости потока ацетона. В условиях проведенных опытов, эффективная десорбция протекает при низких скоростях потока.

Рис. 6, табл. 5, библиограф. ссылок 6.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что СТЭК из его водных растворов можно выделить адсорбцией на активированном угле марки АГ-3. Десорбцию же СТЭК-а лучше всего осуществить ацетоном. Однако, эти исследования были проведены в статических (равновесных) условиях. Полное описание адсорбции в статических условиях недостаточно для понимания и управления процессами, идущими в динамических условиях. Поэтому в настоящей работе изучена динамика адсорбции и десорбции СТЭК-а с исследованием следующих закономерностей: а) изменение концентрации СТЭК-а в растворе за слоем адсорбента во времени при адсорбции и десорбции (выходные кривые); б) зависимость времени защитного действия слоя адсорбента от его длины; в) распределение СТЭК-а в адсорбенте и в растворе по длине слоя в различные моменты времени.

### Экспериментальная часть

Для получения выходных кривых раствор СТЭК-а определенной концентрации пропускался через слой угля АГ-3 различных длин с определенной скоростью до полного насыщения слоя. Порции раствора, прошедшего через слой угля, анализировались сначала на „проскок“ СТЭК-а, а затем на его содержание.

Выходные кривые 1, 2, 3 рисунка 1 соответствуют слоям угля длиной в 11, 22, 33 см при скорости прохождения раствора СТЭК-а 600 л/час·м<sup>2</sup>. Кривая 4 соответствует слою угля длиной в 33 см при скорости потока  $V = 400$  л/час·м<sup>2</sup>. Кривые 2 и 3 почти параллельны друг другу, и если сдвинуть их по оси абсцисс на величину наступления „проскока“, то они могут совместиться, что указывает на па-

параллельное перемещение фронта адсорбции, которое имеет место при условии  $L > L_0$  ( $L$ —длина слоя угля,  $L_0$ —длина рабочего слоя). Форма кривой 1 резко отличается от формы кривых 2 и 3; это объясняется тем, что слой угля длиной в 11 см для данных условий опыта намного меньше рабочей длины— $L_0$ , найденной в других опытах (см. ниже). Различие формы кривых 3 и 4 (при одинаковых длинах слоя и разных скоростях потока) указывает на то, что скорость адсорбции зависит от скорости потока раствора, т. е. в данном интервале скоростей лимитирующим фактором скорости адсорбции является внешняя диффузия.

Точки, лежавшие ниже кривых 2, 3, 4, получены после 12-часового перерыва работы слоя угля. Такое снижение концентрации объясняется так называемым „явлением отдыха“ адсорбента, когда происходит перераспределение ад-

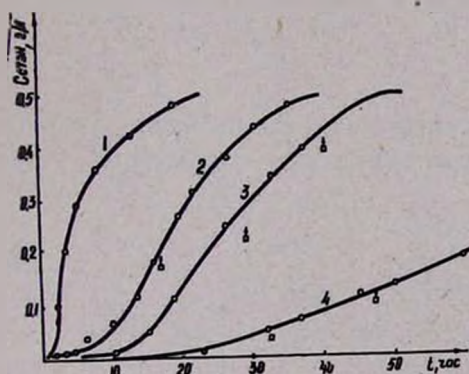


Рис. 1. Выходные кривые СТЭК-а на угле АГ.

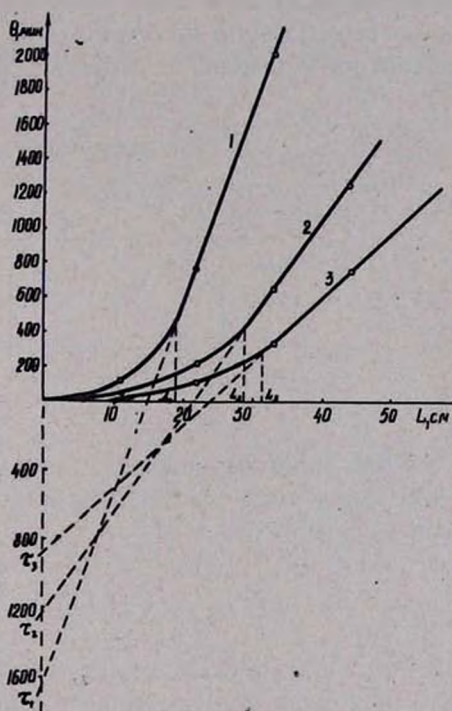


Рис. 2. Зависимость времени адсорбционного действия угля от длины слоя.

сорбируемого вещества в менее доступные поры угля. „Явление отдыха“ особенно сильно проявляется у мелкопористых углей, каким является АГ-3. Отрезок выходных кривых от начала координат до появления „проскока“ на оси абсцисс есть время защитного действия слоя угля.

Для определения времени защитного действия различных слоев водный раствор СТЭК-а подавался в адсорбционную колонну, состоящую из нескольких трубок—адсорберов. Через определенные промежутки времени отбирались пробы жидкости, вытекающей после данной длины, на анализ СТЭК-а. При наступлении „проскока“ через первый адсорбер раствору открывали доступ в следующий адсорбер. Таким образом определяли время наступления „проскока“ через все адсорберы.

На рисунке 2 представлены кривые зависимости времени защитного действия угля АГ-3 от длины его слоя при разных скоростях потока. Прямолинейные участки этих кривых описываются уравнением Шилова [3, 4].

$$\theta = kL - \tau, \quad (1)$$

где  $\theta$  — время защитного действия слоя угля, мин;  $k$  — коэффициент защитного действия слоя, мин/см;  $L$  — длина слоя угля, см;  $\tau$  — потеря времени защитного слоя угля, мин.

На основании полученных кривых найдены значения параметров, входящих в уравнение Шилова (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты уравнения Шилова

| $V$ ,<br>л/час·м <sup>2</sup> | $L_0$ , см | $k_{\text{оп.}}$ ,<br>мин/см | $k_{\text{расч.}}$ ,<br>мин/см | $\tau$ , мин | $\theta = kL - \tau$ |
|-------------------------------|------------|------------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------|
| 400                           | 19         | 110                          | 99                             | 1640         | $110L - 1640$        |
| 600                           | 29         | 58                           | 59                             | 1240         | $58L - 1240$         |
| 960                           | 32         | 38                           | 39                             | 890          | $38L - 890$          |
| 1500                          | 35         | 24                           | 23                             | 680          | $24L - 680$          |

Как видно из данных таблицы, коэффициенты защитного действия ( $k_{\text{оп.}}$ ), найденные опытным путем, совпадают с таковыми, рассчитанными по формуле

$$k_{\text{расч}} = \frac{a \cdot S}{V \cdot C_0}, \quad (2)$$

где  $a$  — статическая емкость угля, мг/см<sup>3</sup>;  $S$  — сечение угля, см<sup>2</sup>;  $C_0$  — исходная концентрация СТЭК-а, мг/л;  $V$  — скорость потока раствора, л/мин. Это указывает на применимость уравнения Шилова при адсорбции СТЭК-а на угле из его водных растворов.

Согласно теории динамической активности сорбентов [4], зависимость  $\tau$  и  $k$  от  $V$  выражается формулой:

$$\tau V^n = \text{const}_I \quad (3)$$

и

$$k V = \text{const}_{II}. \quad (4)$$

Величина показателя „ $n$ “, найденная по тангенсу угла наклона прямой графика  $\lg \tau$  от  $\lg V$ , оказалась равной 0,6.

Из данных таблицы 2 видно, что требование теории о постоянстве произведений  $\tau V^n$  и  $k V$  при различных скоростях потока соблюдается удовлетворительно.

Таблица 2

| $V$ ,<br>л/мин · м <sup>2</sup> | $k$ ,<br>мин/см | $kV$ | $\tau$ , мин                  | $\tau V^n$ |
|---------------------------------|-----------------|------|-------------------------------|------------|
| 6,6                             | 99              | 653  | 1640                          | 5087       |
| 10                              | 59              | 590  | 1240                          | 4932       |
| 16                              | 39              | 625  | 890                           | 4953       |
| 25                              | 24              | 600  | 680                           | 4700       |
| $kV_{\text{ср}} = 612$          |                 |      | $\tau V^n_{\text{ср}} = 4918$ |            |

На рисунке 3 представлены кривые распределения СТЭК-а в растворе по длине адсорбционной колонны. Кривые 1—3 по учены при скорости потока раствора 400 л/час · м<sup>2</sup> в разное время работы адсорбционной колонны (через 12, 18 и 23 часа). Практически параллельное их перемещение говорит об установлении стационарного фронта адсорбции.

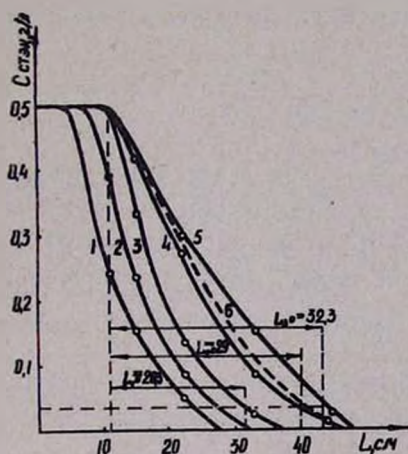


Рис. 3. Кривые распределения СТЭК-а в растворе по длине слоя угля.

Таблица 3  
Зависимость длины рабочего слоя угля от скорости потока

| $V$ ,<br>л/час · м <sup>2</sup> | $L_0$ из кривых<br>$\theta - L$ , см | $L_0$ из кривых<br>распределения, см |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 400                             | 19                                   | 20,3                                 |
| 600                             | 29                                   | 29                                   |
| 960                             | 32                                   | 32,6                                 |
| 1500                            | 35                                   | —                                    |

Кривая 4 снята в момент „проскока“ СТЭК-а через слой угля в 44 см при скорости потока 600 л/час · м<sup>2</sup>; кривая 5 снята тоже в момент „проскока“ через тот же слой при скорости потока 960 л/час · м<sup>2</sup>. По кривым распределения 3—5 были определены рабочие длины слоя угля —  $L_0$  при разных скоростях потока, удовлетворительно совпадающие с  $L_0$ , найденным из кривых  $\theta - L$  (таблица 1). Величины  $L$  приведены в таблице 3. Как видно из таблицы, величина рабочей длины угля изменяется с изменением скорости потока. Особенно это заметно при низких скоростях.

При постоянном зернении угля величина  $L_0$  связана со скоростью потока уравнением [5]:

$$L_0 = BV^{1-n} \quad (5)$$

$B$  — константа уравнения,  $n$  — показатель степени, равный 0,6.

Кривая 1 рисунка 4 выражает зависимость  $L_0$  от  $V^{1-0,6}$ , а кривая 2 —  $L_0$  от  $V$ . Прямолинейная зависимость между  $L_0$  и  $V^{1-n}$ , требуемая теорией Шилова—Дубинина, соблюдается вполне удовлетворительно при адсорбции СТЭК-а на угле АГ-3.

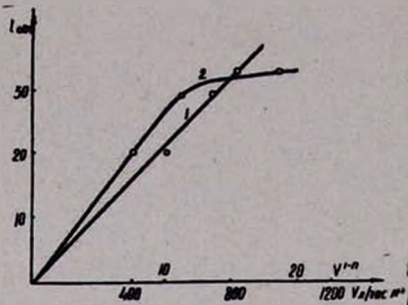


Рис. 4. Зависимость длины рабочего слоя угля от скорости потока раствора.

Уравнение (5) для адсорбции из водных растворов на угле АГ-3 имеет вид:

$$L_0 = 2V^{0,4} \quad (5)$$

Эта формула дает возможность подсчитать  $L_0$  для разных скоростей потока.

В таблице 4 приведены величины так называемых „мертвых слоев“ сорбента— $h$ , полученные при разных скоростях потока как графически из рисунка 2, так и по формулам

$$h = \frac{\tau}{k} \quad \text{и} \quad h = a(1 - \eta),$$

где  $\eta$  — степень статической емкости слоя угля в процессе динамического опыта, определенная из кривых распределения. Вычисленные и экспериментальные значения  $h$  совпадают вполне удовлетворительно.

Исходя из представлений об определяющей роли внешней диффузии, зависимость между  $h$  и  $V$  должна иметь форму  $\frac{h}{V} = \text{const}$ .

Однако, как видно из таблицы 4, при переходе к большим скоростям потока постоянство соотношения не поддерживается.

Таблица 4  
Зависимость величины „мертвых слоев“ угля от скорости потока

| $V$ ,<br>м/час·м <sup>2</sup> | $h = \frac{\tau}{k}$ , см | $h_{\text{оп.}}$ , см | $h = a(1 - \eta)$ ,<br>см | $\eta$ | $h/V$ , мин |
|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|--------|-------------|
| 400                           | 14,9                      | 14,7                  | 14,2                      | 0,71   | 22          |
| 600                           | 21,3                      | 21,5                  | 20,5                      | 0,62   | 21,3        |
| 960                           | 23,4                      | 23,8                  | 23,0                      | 0,57   | 14,6        |
| 1500                          | 28,3                      | 28,0                  | 28,0                      | 0,54   | 11,2        |

Объяснение этого факта лишь медленным достижением равновесия не является исчерпывающим. Такое отступление может быть обусловлено возрастающей ролью внутренней диффузии при больших скоростях потока [6]. От скорости потока раствора зависит также динамическая емкость угля ( $a_g$ ).

Как видно из рисунка 5, с увеличением скорости потока  $a_g$  уменьшается. Эту зависимость мы выразили эмпирической формулой

$$a_g = AV^{-x},$$

где  $A$  — динамическая емкость при  $V = 1$ . Для СТЭК-а это уравнение имеет вид:

$$a_g = 63,1 \cdot V^{-0,31}. \quad (6)$$

Но это уравнение справедливо при  $V > 1000$  л/час·м<sup>2</sup>, так как при скоростях больше 1000 л/час·м<sup>2</sup>  $a_g$  практически перестает зависеть от скорости потока (рис. 5).

Время защитного действия слоя угля также изменяется с ростом скорости потока (рис. 5, кр. 2). С ростом скорости потока 600—800 л/час·м<sup>2</sup>  $\theta$  резко уменьшается, но начиная со скорости 800—1000 л/час·м<sup>2</sup> так же, как и  $a_g$ ,  $\theta$  принимает некоторое практически постоянное значение. Следовательно, величина скорости потока — 1000 л/час·м<sup>2</sup> является критической скоростью, выше которой процесс адсорбции не зависит от скорости потока, т. е. определяющая роль в скорости процесса адсорбции переходит от внешней диффузии к внутренней. О значительной роли внутренней диффузии в процессе адсорбции из потока раствора говорит также наличие „явления отдыха“ адсорбента, о чем было сказано выше.

В следующей серии опытов мы изучали влияние скорости потока десорбирующего растворителя — ацетона на полноту десорбции, а также на максимальную концентрацию СТЭК-а в ацетоне в процессе десорбции. Десорбции подвергались однородно насыщенные СТЭК-ом угли. Содержание СТЭК-а в них определялось по разности исходной и равновесной концентрации раствора СТЭК-а, из которого происходила адсорбция, а также по исчерпывающей десорбции ацетоном определенной навески угля в аппарате Сокслета.

Ацетон подавался снизу адсорбционной колонны. Через определенные промежутки времени отбирались пробы для количественного определения СТЭК-а в элюате. Десорбция велась до концентрации СТЭК-а в ацетоне, равной 50—100 мг/л.

На рисунке 6 представлены выходные кривые десорбции СТЭК-а для различных скоростей потока ацетона при одинаковой высоте слоя угля (35 см). Характеры выходных кривых десорбции при исследуемых скоростях потока 30—650 л/час·м<sup>2</sup> подобны. С увеличением скорости потока увеличивается крутизна нисходящей ветви выходной

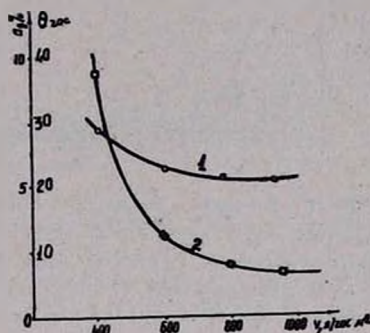


Рис. 5. Зависимость динамической емкости —  $a_g$  (кривая 1) и времени защитного действия —  $\theta$  (кривая 2) от скорости потока раствора.

кривой и скорее наступает время, после которого начинается асимптотическое приближение кривой к оси абсцисс.

Скорость десорбции СТЭК-а, в зависимости от скорости потока ацетона, выражается уравнением:

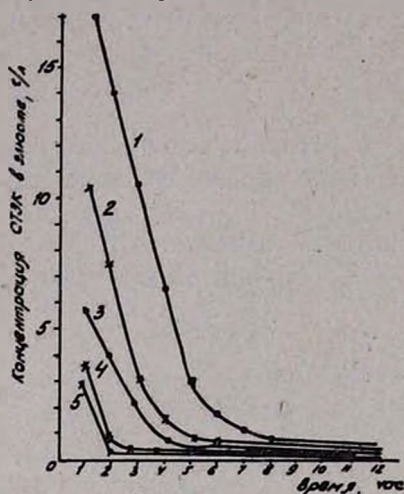


Рис. 6. Выходные кривые десорбции СТЭК-а при различных скоростях потока ацетона; 1 —  $V=30$  л/час·м<sup>2</sup>; 2 —  $V=80$  л/час·м<sup>2</sup>; 3 —  $V=180$  л/час·м<sup>2</sup>; 4 —  $V=380$  л/час·м<sup>2</sup>; 5 —  $V=650$  л/час·м<sup>2</sup>.

$$\frac{\Delta a_{\text{дес.}}}{\Delta t} = 8,71 \cdot 10^{-5} \cdot V^{1,48} \cdot u^{1,3},$$

где  $V$  — скорость потока ацетона,  $u$  — количество недесорбированного СТЭК-а.

Из уравнения видно, что скорость десорбции прямо пропорциональна скорости потока растворителя. С увеличением скорости потока увеличивается скорость десорбции. Но это уравнение справедливо только до скорости потока 300 л/час·м<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение скорости замедляет процесс десорбции и это требует дополнительной подачи растворителя.

Из данных таблицы 5 видно, что за один и тот же промежуток времени при большей скорости потока достигается большая степень

десорбции, однако это увеличение сопровождается значительным увеличением расхода ацетона.

Таблица 5  
Влияние скорости ацетона на десорбцию СТЭК-а с угля АГ-3

| Скорость потока ацетона, л/час·м <sup>2</sup> | Объем прошедшего через колонну ацетона, мл | Количество десорбированного СТЭК-а, мг | % десорбции | Время десорбции, час |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|-------------|----------------------|
| 30                                            | 125                                        | 915                                    | 91,5        | 12                   |
| 80                                            | 290                                        | 933                                    | 93,3        | 12                   |
| 180                                           | 630                                        | 937                                    | 93,7        | 12                   |
| 380                                           | 1460                                       | 943                                    | 94,3        | 12                   |
| 640                                           | 2260                                       | 962                                    | 96,2        | 12                   |

При большей скорости потока эффективны только первые порции растворителя, а для дальнейшей десорбции значительный расход быстро текущего растворителя не ведет к пропорционально быстрому окончанию процесса.

Как видно из рисунка 6, максимальная концентрация СТЭК-а в элюате — 17 г/л достигается при скорости 30 л/час·м<sup>2</sup>, что почти в 40 раз больше концентрации исходного раствора (0,5 г/л), из которого происходила адсорбция. При скорости 650 л/час·м<sup>2</sup> максимальная концентрация в элюате (3 г/л) больше исходной всего в 6 раз. Кроме того, при меньших скоростях потока расход ацетона ничтожно мал по сравнению с большими скоростями. Так, при скорости 30 л/час·м<sup>2</sup> расход в 18 раз меньше, чем при скорости 650 л/час·м<sup>2</sup>. Поэтому, в смысле минимального расхода растворителя в промышленных условиях целесообразнее работать с малыми скоростями потока. Однако, необходимо учесть, что малая скорость потока растворителя лимитируется временем, в течение которого десорбционная колонна должна быть регенерирована, чтоб не нарушить синхронность работы десорбционно-адсорбционных колонн.

### СТЭК ԷՄՈՒԼԿԱՏՈՐԻ ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ԵՎ ԴԵՍՈՐԲՅԱՆ ԱԿՏԻՎԱՅՐԱԾ ԱԾՈՒԽԻ ՎՐԱ ԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ջ. Ն. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ԱԳ-3 ածուխի վրա СТЭК-ի ադսորբցիայի դինամիկան նրա ջրային լուծույթներից:

Ստացված են ելքային և բաշխման կորերը, պարզված է պաշտպանիչ ազդեցության ժամանակի կախումը ածուխի շերտի երկարությունից, որոնց հիման վրա ցույց է տրված Շիլովի հավասարման իրավացիությունը տվյալ սիստեմի համար:

Լուծույթի հոսանքի արագության մեծացման դեպքում «մեռած շերտի» և հոսանքի արագության հարաբերության հաստատունություն չի նկատվում, որը բացատրվում է մեծ արագությունների դեպքում ներքին դիֆուզիայի դերի մեծացմամբ: Այդ մասին է վկայում նաև ածուխի դինամիկական տարողության  $\alpha_x$  և ածուխի շերտի պաշտպանիչ ազդեցության (θ) կախված չլինելը լուծույթի հոսանքի արագությունից, երբ այն բարձր է 1000 լ/ժամ·մ<sup>2</sup>-ից:

Դինամիկական պայմաններում ուսումնասիրված է ածուխից СТЭК էմուլգատորի դեսորբցիան և ացետոնի հոսքի արագության ազդեցությունը դեսորբցիայի ելքային կորերի բնույթի վրա:

Հալոնաբերված է, որ էֆեկտիվ դեսորբցիա տեղի է ունենում փոքր արագությունների դեպքում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 724 (1968).
2. Д. П. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 537 (1968).
3. Н. А. Шилов, Л. Л. Лепин, С. А. Вознесенский. ЖРХО, 61, 1107 (1929).
4. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОТНИ, Москва, 1935 г.
5. М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, Изд. Ак. хим. защиты им. Ворошилова, Москва, 1939 г.
6. Ю. В. Шастенко, Диссертация, Харьков, 1959 г.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941/942+547.447.5

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКЕТОНОВ

III. О ВОССТАНОВЛЕНИИ АМИНОКЕТОНОВ

О. Л. МНДЖОЯН и Г. А. ГЕВОРКЯН

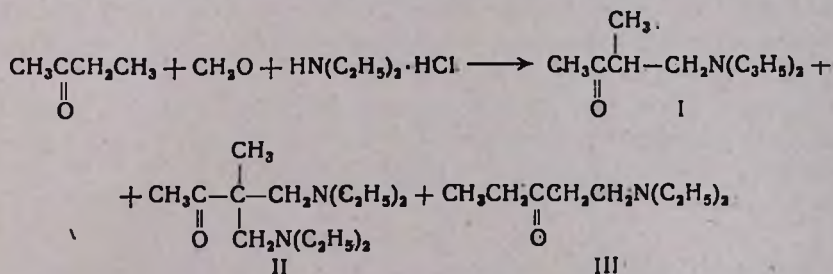
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 17 I 1969

По имеющимся литературным данным, для восстановления аминокетонров различного строения используются различные методы. Настоящее исследование проведено с целью сравнительного изучения некоторых методов восстановления аминокетонров. Восстановлению был подвергнут 4-диэтиламино-3-метилбутанон-2, полученный по реакции Манниха. Восстановление было проведено изопропилатом алюминия и каталитически в присутствии никеля Ренея и никеля на окиси хрома.

Для проверки чистоты аминокетона после повторной перегонки в вакууме с высоким дефлегматором (т. кип. 78—81°/16—18 мм) вещество подвергалось хроматографированию в тонком слое окиси алюминия II степени активности с применением эфира, бензола или хлороформа и проявлением йодом. Во всех случаях четко выражены два пятна; при применении хлороформа  $R_f = 0,18$  и  $R_f = 0,12$ . Очистка через гидрохлорид, оксалат, цитрат не изменила результатов хроматографирования.

Можно было полагать, что во время реакции получается также дизамещенное производное (II) или изомерный аминокетон (III).



Высококипящая фракция II при перегонке была отделена от основного продукта. Наличие же второй точки можно объяснить присутствием изомерного соединения (III).

Каталитическое восстановление аминокетона проводилось в качающемся автоклаве (для каждого катализатора по 5—6 опытов). В результате были найдены оптимальные условия реакции, которые сведены в таблицу.

Менялись: температура, время проведения реакции, а также соотношение аминокетона и изопропилата алюминия (1:1, 0,5:1); разложение комплекса проводилось соляной, серной кислотами и гидроксидом натрия.

Таблица

| Метод восстановления  | Давление, атм. | Температура, °C | Продолжит. восстановления, часы | Выходы, % | Т. кип. продукта реакции, °C/мм |
|-----------------------|----------------|-----------------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|
| Никель на окиси хрома | 60—100         | 30—40           | 6—18                            | 24,7—30   | 78—79/12—13                     |
| Никель Ренея          | 60—100         | 30—40           | 6—18                            | 59—61     | 79—80/12—13                     |
| Изопропилат алюминия  | —              | 18—25           | 48—72                           | 50,4      | 69—70/16                        |
|                       | —              | 0—30            | 48—72                           | 50,4      | 70—75/16                        |
|                       | —              | 20—25           | 48—72                           | 60—65*    | 70—75/16                        |

\* Обработка комплекса щелочью.

Изменение соотношений компонентов смеси, а также температуры реакции в пределах 0—30° существенно не влияют на выход аминок спирта. Как в случае восстановления изопропилатом алюминия, так и при каталитическом восстановлении на хроматограммах были обнаружены три пятна:  $R_f = 0,11$ ;  $R_f = 0,10$ ;  $R_f = 0,04$ .

Такая же картина наблюдается и у аминок спиртов, полученных восстановлением аминокетона амальгамой натрия. Несомненно, одно пятно представляет собой 1-диэтиламинопентанол-3. Наличие двух остальных пятен можно объяснить двояко: присутствием невосстановленного аминокетона с  $R_f = 0,12$  или образованием эритрои трео форм  $\alpha, \beta$ -диметил- $\gamma$ -диэтиламинопропанола. Для выяснения этого обстоятельства исследования продолжаются.

Полученные аминок спирты подвергались бензоилированию с помощью хлористого бензоила. Полученная при этом смесь аминокэфиров бензойной кислоты при хроматографировании проявляется двумя пятнами с  $R_f = 0,39$  и  $R_f = 5,53$ .

Данные хроматографирования аминокетона и аминокэфира подтверждают наличие смеси двух веществ, вследствие течения реакции Манниха за счет метильной и метиленовой групп.

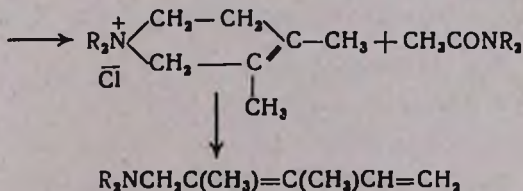
# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. В. ГРИГОРЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Поступило 15 V 1968

В настоящем сообщении в круг исследований введены такие диены как 2,3-диметилбутадиен, пиперилен и циклопентадиен.

Получение аминодиенов из 2,3-диметилбутадиена предложенным методом не вызывало сомнения, так как, по сообщению Бема с сотрудниками [2],  $\alpha$ -хлорметиламины в своей иммониевой форме вступают в реакцию диенового синтеза с 2,3-диметилбутадиеном, образуя соответствующие тетрагидропиридиновые соли. И действительно, как показали наши опыты, в выбранных для изопрена условиях также легко протекает реакция и с 2,3-диметилбутадиеном. В результате получают соответствующие аминодиены с суммарным выходом 35–55%.



Следует отметить, что, как и в случае изопрена, нами не выделялись промежуточные продукты реакции:  $\alpha$ -хлорамины и соответствующие тетрагидропиридиновые соли.

Нам не удалось так же успешно осуществить реакцию при применении пиперилена и циклопентадиена. В первом случае лишь после трехмесячного стояния реакционной смеси удалось получить 2-диэтиламиногексадиен-3,5 и то с суммарным выходом 7,5%. В случае

## 1-Диалкиламино

| Структурная формула                     | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Молекулярная формула | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|-----------------------------------------|----------|----------------|----------------------|------------|------------|
| $(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$   | 31,5     | 63/17          | $C_9H_{17}N$         | 1,4821     | 0,8200     |
| $(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$ | 54,3     | 80—82/12       | $C_{11}H_{21}N$      | 1,4812     | 0,8256     |
| $(CH_3)_3NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$   | 43       | 107/11         | $C_{12}H_{21}N$      | 1,5079     | 0,8869     |
| $(C_4H_9)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$ | 42       | 125—128/12     | $C_{15}H_{29}N$      | 1,4760     | 0,8277     |
| $(C_2H_5)_2NCH(CH_3)CH=CHCH=CH_2$       | 7,5      | 75—77/20       | $C_{10}H_{19}N$      | 1,4700     | 0,8104     |

же цикlopentadiена реакция диенового синтеза происходит легко, о чем свидетельствует сильное разогревание реакционной смеси, однако получить соответствующий амин в мономерном виде нам пока не удалось из-за полимеризации последнего в условиях водно-щелочного расщепления.

## Экспериментальная часть

*1-Диалкиламино-2,3-диметилпентадиены-2,4.* К реакционной смеси, состоящей из 0,3 моля бис-диалкиламинометана, 0,3 моля 2,3-диметилбутадиена и 50 мл дихлорметана в атмосфере азота, при охлаждении льдом медленно прикапывается 0,3 моля хлористого ацетила в 25 мл дихлорметана. На следующий день реакционная смесь нагревается при 55—60° в течение 6 часов. После отгонки дихлорметана остаток промывается эфиром (из последнего перегонкой выделяется диалкилацетамид) и подвергается щелочному расщеплению под действием двойного мольного количества 25%-ного водного раствора едкого натра при 100—110°. Результаты приведены в таблице.

В ИК спектрах, полученных этим путем аминов, найдены валентные колебания —(C=C) сопряженного диена 1595 и 1650  $см^{-1}$ .

Н  
C—H (в C=CH<sub>2</sub>) 3015 и 3090  $см^{-1}$  и деформационные колебания C—H (в CH=CH<sub>2</sub>) 905—910 и 990  $см^{-1}$ .

2-Диэтиламиногексадиен-3,5 получен по аналогии с вышеприведенными, с той лишь разницей, что реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение трех месяцев.

*Взаимодействие бис-диэтиламинометана с хлористым ацетилом и цикlopentadiеном.* Из 31,6 г (0,2 моля) бис-диэтиламинометана, 15,7 г (0,2 моля) хлористого ацетила и 13,2 г (0,2 моля) цикlopentadiена получено 19,2 г (0,167 молей, 83,5%) N,N-диэтилацетамида с т. кип. 73° (13 мм),  $n_D^{20}$  1,4417 и 10,5 г (0,07 моля, 35%) полимера темно-коричневого цвета. Найдено %: C 79,00; H 11,20; N 9,30. (C<sub>10</sub>O<sub>17</sub>N)<sub>n</sub>. Вычислено %: C 79,47; H 11,25; N 9,27.

Таблица

пентадиены-2,4

| MR <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |                |              |                |              |                | Т. пл.<br>пик-<br>рата,<br>°C | Молекуляр-<br>ная формула                                     | Анализ, %    |                |
|-----------------|-----------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------|----------------|
| найде-<br>но    | вычислено | С              |                | Н            |                | N            |                |                               |                                                               | N            |                |
|                 |           | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |                               |                                                               | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| 48,33           | 46,47     | 77,09          | 77,69          | 11,50        | 12,23          | 10,33        | 10,07          | 103                           | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 15,00        | 15,22          |
| 57,47           | 56,00     | 78,95          | 79,04          | 12,35        | 12,56          | 8,35         | 8,38           | 88—89                         | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 14,50        | 14,50          |
| 60,15           | 58,42     | 80,50          | 80,45          | 12,25        | 12,29          | 7,50         | 7,82           | 163                           | C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 14,06        | 13,73          |
| 75,99           | 74,48     | 80,60          | 80,71          | 13,13        | 13,00          | 6,74         | 6,28           | —                             | —                                                             | —            | —              |
| 52,67           | 51,38     | 78,03          | 77,43          | 12,36        | 12,45          | 9,75         | 9,15           | —                             | —                                                             | —            | —              |

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, ЖОрХ, 6, 20, 931 (1968).
2. H. Böhme, K. Hartke, A. Müller, Chem. Ber., 96, 607 (1967).

АННОТАЦИИ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 620.17+661.184.23

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЕНТОНИТОВ  
 САРИГЮХСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г. С. АСРАТЯН

Армянский химический журнал, 1969 г., т. 22, № 8,  
 Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 8.

Методами гранулометрического, рентгенографического, дифференциально-термического (ДТА) и полного химического анализа изучены фракционный, минералогический и химический состав, а также катионообменный комплекс саригюхских бентонитов. Показана высокая дисперсность глин всего месторождения. ДТА дает термограммы, характерные для минерала монтмориллонита. Рентгенографически во всех образцах глин и в глинистых фракциях также устанавливается в качестве единственного глинистого минерала монтмориллонит. По базальному рефлексу  $d(00,1)$  во фракциях  $<0,001$  мм фиксируется Na-монтмориллонит, во фракциях  $0,01-0,001$  мм — Са-монтмориллонит, а в самих глинах — смешанный Na, Са-монтмориллонит. В качестве неглинистых примесей определяются: кристобалит, кварц, полевые шпаты, возможно, тальк (по убывающим количествам).

Химический состав глин и глинистых фракций и выведенные из данных анализа кристаллохимические формулы характерны для Na-монтмориллонита. Установлена высокая емкость обмена саригюхских глин, а в обменном комплексе их — преобладание  $\text{Na}^+$ . У фракций  $0,01-0,001$  мм емкость обмена значительно уменьшается, а в составе обменных катионов преобладает  $\text{Ca}^{2+}$ . На основании данных всех анализов фракций  $0,01-0,001$  мм и  $<0,001$  мм сделано предположение, что в саригюхских бентонитах имеется небольшое количество кальциевой разности монтмориллонита, которая при диспергировании, в основном, концентрируется во фракции  $0,01-0,001$  мм.

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ АРМЕНИИ

Г. С. АСРАТЯН, С. М. АРАКЕЛЯН, А. А. МХИТАРЯН и Б. С. ОВАКИМЯН

Армянский химический журнал, 1969, т. 22, № 8,

Рис. 2. табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Рентгенографией изучен минералогический состав ряда бентонитов Армении. Установлено, что они состоят из монтмориллонита как основного глинистого минерала и различного количества примесей.

Из важнейших физико-химических свойств изучены: состав и емкость обменного комплекса, гидрофильность по теплоте смачивания водой (рассчитаны удельная поверхность и количество связанной воды) и набухаемость с определением величин набухания в воде, объема пор бентонитов и кинетики набухания. Установлено, что наибольшей обменной емкостью (103,5—74,6 мг-экв/100 г) обладают бентониты месторождений Саригюх, Барцраван, Ноемберян, Паракар, Зинджирлу, Ацик. Одни бентониты являются натриевыми (Саригюх, Ноемберян), другие — кальциевыми (Барцраван, Зинджирлу, Ацик и др.), третьи — магниевыми (Паракар, Арапи) — по преобладающему катиону в обменном комплексе. Высокая гидрофильность отмечена у Са и Mg-бентонитов, средняя — у Na-бентонитов и низкая — у бентонитов, содержащих сравнительно много примесей. Чем больше емкость обмена, тем выше гидрофильность у соответствующих форм. По набухаемости высокие показатели получены у Na-бентонитов, меньше — у Са, Mg-бентонитов. У последних набухание тем меньше, чем больше примесей.

По полученным показателям большой интерес представляют бентониты из месторождений Саригюх, Ноемберян, Паракар, Барцраван, Зинджирлу и Ацик, которые могут служить ценным сырьем для использования в технике.

# ԻՆՏԵՐՆԱԿԱՆ ԿՈԱԳՈՒԼՅԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՐԿՐՈԼԻՏՈՒՆ ՆԱ ԵՏԵՍՏՎԵՆՆԵՆ Ի ՆԵՓՏԵՄՈՒԼՅՈՒՑԻՈՆՆԵՆ ԴԱՏՎՈՐԻ ՆՈԵՄԲԵՐՅԱՆՏԻ ԲԵՆՏՈՆԻՏ

Ա. Ա. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ Ի Դ. Տ. ԱՏՐԱՏՅԱՆ

Արմյանտի Խիմիկեսկի ժոՐնալ, 1969 թ., տ. 22, № 8,  
 Դաբլ. 4, ԲԻԲլ. ՏՏԻԼՈՒ 4.

ՄեթոԴաՄԻ ֆԻզԻԿՈ-ԽԻՄԻԿԵՍԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱ ԻՆՏԵՐՆԱԿԱՆ ԿՈԱԳՈՒԼՅԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՐԿՐՈԼԻՏՈՒՆ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  Ի ԻԽ ՏՄԵՏԵՅ ԻՆ ԵՏԵՍՏՎԵՆՆԵՆ Ի ՆԵՓՏԵՄՈՒԼՅՈՒՑԻՈՆՆԵՆ ՏՍՍԵՆԻԻ ՆՈԵՄԲԵՐՅԱՆՏԻ ԲԵՆՏՈՆԻՏ. ՍՈՒԼՅԱՆ ՏՐՈՒԿՏՈՐՆՈ-ՄԵԽԱՆԻԿԵՍԻ Ի ՐԵՈԼՈԴԻԿԵՍԻ ԿՈՆՏԱՆՏԱ, ՏՐՈՒԿՏՈՐՆՈ-ՄԵԽԱՆԻԿԵՍԻ ԽԱՐԱԿՏԵՐԻՏԻԿԱ Ի ԵՔՍՔՐՈԱՏԱԿԻՈՆՆԵՆ ՓԱՐԱՄԵՏՐԻ ՎՏԵԽ ՏԻՏԵՄ. ՍՈՒԿԱՆՈ, ՉՈ ԻՏԽՈԴՆԱԿԱ ՏՍՍԵՆԻԻ ՍՐԻ ՄԱԼՈՒ ԿՈՆԿՏՐԱԿԻ ՏՎԵՐԴՈՒ ՓԱԶԻ 7,1% ԻՄԵԵՏ ՎՍՅՈՒԿԻ ՍՈՒԿԱՆՏԻ ՎՏԵԽ ՎԵԼԻԿԻՆ. ՎԵԴԵՆԵ ԵԼԵԿՏՐՈԼԻՏՈՒՆ ՎՅՅՎԱԵՏ ԿՈԱԳՈՒԼՅԱՆՈՒԹՅԱՆ ՐԱԶԺԻԺՆԵՆ Ի ԱՏԱԲԻԼԻԶԱԿԻՈՒ ՏԻՏԵՄ. ՆԱԻԲՈԼԵՏ ԱԳՐԵՍԻՎՆՈ ԴԵՅՏՎՈՒՏ  $\text{CaCl}_2$ , ՆԵԶՆԱԿԻՏԵԼՆՈ— $\text{CaSO}_4$ . ԴՈՒՎԱԿԵՆԵ Կ ՄԻՆԵՐԱԼԻԶՈՎԱՆՆԱՆ ՏՍՍԵՆԻԻԻ 3% ՍԱՎ ԿԱՐԲՈԿՏԻՄԵԼԻԿԵԼԼՅՈՒԼՈԴԵԾԱ (ԿՄՏ) ՆԱԿԻՏԵԼՆՈ ՍՈՒՎՅԱԵՏ ԵՍՏՈՒԿԻՅՈՒՏ ՏՍՍԵՆԻԻԻ. ՆԵՓՏԵՄՈՒԼՅՈՒՑԻՈՆՆԵՆ ՏՍՍԵՆԻԻ Կ ԴԵՅՏՎՈՒՏ ԵԼԵԿՏՐՈԼԻՏՈՒՆ ՄԵՆԵՏ ՉՎՍՏՅՎԻՏԵԼՆԵՆ. ՏՈՒՏՎԵՏՏՎՈՒԿՈՒ ՍՈՒ ԵՏՈՒ ՓՏՎԵՅԱՆ ԿՐԻՏԵՐԻՄ ԵՍՏՈՒԿԻՅՈՒՏ. ԴՈՒՎԱԿԱ 3% ԿՄԿ Կ ՆԵՓՏԵՄՈՒԼՅՈՒՑԻՈՆՆԱՆ ՄԻՆԵՐԱԼԻԶՈՎԱՆՆԱՆ ՏՍՍԵՆԻԻԻ ՍՈՒՏՈՒՅՈՒՏ ՏԱԲԻԼԻԶԻՐՈՒՏ ՏԻՏԵՄԵԾ.

ՍՈ ՍՈՒԼՅԱՆ ՆԱԿԱՆ ՆՈԵՄԲԵՐՅԱՆՏԻ ԴԼԻՆԱ ԵՎՅԱԵՏԱ ԿՎԵՍԿՈՒՑԱՆՆԱՆ ՏԻՐՅԵՄ ԴՐԱ ՍՐԻԴՈՒՎՈՒՆԵՆ ԲՈՐՈՎՅԱՆ ՓՐՈՄՅՈՒՑՆԱՆ ԺԻԴԿՈՒՏԵՅ, Ա ՆԵՓՏԵՄՈՒԼՅՈՒՑԻՈՆՆԵՆ ԴԱՏՎՈՐԻ ԻԽ ԲԵԶ ԴՈՒՍՓՈԼՆԻՏԵԼՆՈՒ ԽԻՄԻԿԵՍԻ ՕԲՐԱԲՈՒԿԱ ՄՈԴՈՒ ԲՈՒՏ ԻՍՔՈՒԼՅՈՒՆԱՆ Վ ԲՈՐԵՆԻ ՏԿՎԱԺԻՆ Վ ՏՈԼԵՆՈՏՆԱՆ ՓԼԱՏԱ, Վ ՕՏԼՈԺՆԵՆՆԱՆ ՍԼՈՒՎԱԽ.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПАВ НА СУСПЕНЗИИ  
САРИГЮХСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Г. С. АСРАТЯН, Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, А. А. МХИТАРЯН и Э. Г. АГАБАЛЬЯНЦ

Армянский химический журнал, 1969 г., т. 22, № 8.

Табл. 2, библиографических ссылок 4.

Методами структурно-механического анализа исследовано влияние  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и их смеси (в широком диапазоне изменения концентраций электролитов) и реагента-стабилизатора КМЦ-300 (1 и 3%) на суспензии высокодисперсного саригюхского монтмориллонита. Определением структурно-механических и реологических констант, структурно-механических характеристик и технологических параметров показано, что повышенные концентрации электролитов снижают агрегативную устойчивость коагуляционной структуры дисперсии саригюхского монтмориллонита, но в пределах, мало отличающихся от критериальных значений количественных и качественных показателей таких систем.

Добавление реагента-стабилизатора КМЦ-300 в концентрации 1% от веса суспензии приводит к дальнейшему снижению устойчивости исследуемых систем (за исключением дисперсий, в которых присутствует  $\text{CaSO}_4$ ). Повышение концентрации и КМЦ-300 до 3% стабилизирует все суспензии, содержащие максимально возможные количества электролитов и приводит их важнейшие деформационные показатели к критериальным значениям устойчивости.

Суспензии саригюхского монтмориллонита при обработке реагентом-стабилизатором КМЦ-300 (3%) могут применяться в качестве промывочных жидкостей при бурении солевых отложений.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПАВ НА УТЯЖЕЛЕННЫЕ СУСПЕНЗИИ САРИГЮХСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Г. С. АСРАТЯН, Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, А. А. МХИТАРЯН и Э. Г. АГАБАЛЬЯНЦ

Армянский химический журнал, 1969 г., т. 22, № 8.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Изучено влияние электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и их смеси) и реагента-стабилизатора КМЦ-300 на утяжеленные сернокислым бариом дисперсии саригюхского монтмориллонита. Методами структурно-механического анализа, путем определения реологических свойств и эксплуатационных параметров систем показано, что утяжелитель сам по себе оказывает определенное отрицательное влияние на стабильность исходной высокодисперсной суспензии. Добавление электролитов к утяжеленной суспензии приводит к снижению ее агрегативной устойчивости — в меньшей степени при низких концентрациях электролитов (1—5%  $\text{NaCl}$ , 0,1%  $\text{CaCl}_2$ , 0,5—5%  $\text{CaSO}_4$ ) и значительно — при высоких концентрациях солей (10—30%  $\text{NaCl}$ , 0,5—10%  $\text{CaCl}_2$  и смесь электролитов).

Добавление 1% реагента-стабилизатора КМЦ-300 в исследуемые системы сильно повышает стабильность пресной и минерализованной сернокислым кальцием (5%) утяжеленных суспензий, но еще больше снижает агрегативную устойчивость утяжеленных суспензий, обработанных 30%  $\text{NaCl}$ , 3%  $\text{CaCl}_2$  и смесью солей. Повышение концентрации КМЦ до 3% приводит к стабилизации всех, в том числе высокоминерализованных утяжеленных систем. При этом основные количественные и качественные показатели последних достигают критерияльных значений.

Утяжеленные суспензии саригюхского монтмориллонита при обработке 3% КМЦ могут с успехом применяться в качестве промывочной жидкости при бурении скважин в условиях осложнений и высокой минерализации.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОТИГЮХСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ПРАКТИКЕ БУРЕНИЯ

А. А. МХИТАРЯН, Г. С. АСРАТЯН, Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ и Э. Г. АГАБАЛЬЯНЦ

Армянский химический журнал, 1969 г., т. 22, № 8.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Методами фазового анализа изучен состав котигюхских глин. Показано, что они состоят из монтмориллонита с небольшими примесями гидрослюда и каолинита. Определены гранулометрический состав, гидрофильность, набухаемость и обменные катионы. Изученные глины обладают достаточно высокими гидрофильными свойствами, дисперсностью и величиной набухания. Обменная емкость равна 71,4 мг-экв/100 г глины, а в составе обменных катионов преобладает  $\text{Na}^+$  (67%).

Применением методов структурно-механического анализа исследованы особенности процессов структурообразования в дисперсиях котигюхского монтмориллонита в широком диапазоне изменения концентраций твердой фазы (15—27%). Установлена критическая концентрация, равная 20,7%. Изученные дисперсии высокоустойчивы, обладают количественными показателями структурно-механических характеристик и значениями реологических констант качества, отвечающими критериальным величинам для подобных систем. По картине деформаций дисперсии относятся к устойчивому III структурно-механическому типу.

По полученным данным котигюхский монтмориллонит является высококачественным сырьем для приготовления промывочных жидкостей, пригодных для бурения скважин в нормальных условиях.

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա**

- Ա. Ա. Մարգարյան — Հազվագյուտ հողային ֆտորիդներով աղտոտված ֆտորե-  
րիլիումական ապակիների կլանման սպեկտրները՝ համախառնություն լայն  
տիրույթում . . . . . 651
- Լ. Վ. Խամակյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օհանջանյան, Հ. Ա. Հարոյան — Պիրիթիդի ածանց-  
յալներ, X. 2-(4'-Ալկոբախենզիլ)-4,6-երկտեղակաված պիրիմիդինների  
առուսումների հետազոտում ինՍ մեթոդով . . . . . 658

**Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա**

- Ռ. Ա. Կրուպովնիցկայա — էլեկտրալիտիզորեն դենեքացված բրոմով Fe(II) կոնցեն-  
տրացիայի որոշման կուլոնոստիտիկ մեթոդ համարմանը կետի բիամպերա-  
մետրիկ ցուցաբերման եղանակով . . . . . 664
- Ա. Ա. Աբրահամյան, Մ. Ա. Գևորգյան, Ռ. Ս. Սարգսյան — Բորի որոշումը օրգա-  
նական միացություններում . . . . . 668

**Օրգանական բիմիա**

- Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Ե. Բաղայան — Հետազոտություն Յ-(1-նաֆթիլ)-պրոպիոնա-  
թթվի ածանցյալների բնագավառում . . . . . 671
- Ա. Ա. Ստեփանյան, Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Տ. Սսայան — Սուլֆոթթվի էսթերներ, XVI.  
Սուլֆոթթվուներ Յ-քլորէթիլային էսթերների փոխադրությունը ամին-  
ների հետ . . . . . 688
- Հ. Լ. Մնջոյան, Գ. Ա. Գևորգյան, Մ. Զ. Փախլիսյան, Ս. Ն. Հասրաթյան — Հետա-  
զոտություններ ամինակետոնների ածանցյալների սինթեզի բնագավառում  
IV. Մի քանի 1-(պ-ալկոբախենզիլ)՝-դիմեթիլամինա և 1-(պ-ալկոբախեն-  
զիլ)-1-ցիկլոհեքսիլ-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-1-ների սինթեզ և հետազո-  
տություններ . . . . . 693
- Վ. Հ. Բաբայան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Լ. Մ. Գևորգյան — Ենամինների սինթեզ, Առաջ-  
նային աբոմատիկ ամինների կոնդենսում ալիֆատիկ կետոնների հետ . . . . . 703
- Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Պապայան, Լ. Դ. Ժուրալի, Ս. Դ. Ղարազյոզյան, Լ. Ս. Գալս-  
տյան, Վ. Գ. Սարաֆյան — Ինդուլի ածանցյալներ, Ինդուլի շարքի ալգինիդ-  
ների և կետոնների հիդրալիզո-հիդրազոնների սինթեզը և նրանց կենսաբա-  
նական հատկությունները . . . . . 707
- Ս. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան — 1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրոհիդրոլինի մեթիլ  
իմերի ալտիլություն մասին, VI. 1-Տեղակաված-3,4-դիհիդրոհիդրոլինի-  
ների ռեակցիան մալեինաթթվի, ֆումարաթթվի, դարչնաթթվի և նրանց էս-  
թերների հետ . . . . . 714
- Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Ե. Բաղայան, Յու. Զ. Ցեր-Ջաբարյան, Ն. Գ. Օհանյան — Հետա-  
զոտություններ կիսապինթատիկ պենիցիլինների բնագավառում II. Մի քանի  
α-անդակաված Յ-(1-նաֆթիլ)-էթիլպենիցիլիններ . . . . . 720

**Գիմիական օեխնություն**

- Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Լ. Հ. Սարգսյան, Զ. Խ. Սարգսյան, Ռ. Հ. Գևորգյան —  
Պուլիմերիֆորմալի ստացում, III. Պուլիմերիացնատի աջտալացում . . . . . 727
- Հ. Ն. Ավետիսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան — СТОК էմուլզատորի  
աղտորրցեան և դեոլրրցեան աղտոլացրած՝ ածուխի զրա շինամիկական պա-  
մաններում . . . . . 734

**Կառն հաղորդուններ**

- Հ. Լ. Մնջոյան, Գ. Ա. Գևորգյան — Հետազոտություններ ամինակետոնների ածանց-  
յալների բնագավառում Ամինակետոնների վերականգնման մասին . . . . . 743

|                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Գ. Վ. Դրիզորյան, Դ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXI. 1,2,5,6-Տետրահիդրոպիրիդինումային ազերի սինթեզ և ճեղքում . . . . . | 745 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## ԳԼԵՑԻԼԻՆՈՒՄ ղեպումացված հոգվածների ամօսացիաներ

|                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Գ. Ս. Հասարայան — Սարիգյուղի հանքավայրի բենտոնիտների ըմպիմ-հանքահանական առանձնահատկությունները . . . . .                                                                                                                              | 748 |
| Գ. Ս. Հասարայան, Ս. Մ. Առաքյան, Հ. Հ. Մխիթարյան, Բ. Ս. Հովակիմյան — Հայաստանի բենտոնիտների մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները . . . . .                                                                                          | 749 |
| Հ. Հ. Մխիթարյան, Գ. Ս. Հասարայան — Նոյեմբերյանի բենտոնիտի բնական և նավթալուծույթի լուծույթների վրա էլեկտրալիտների մակարդոգ ներդրումը . . . . .                                                                                        | 750 |
| Գ. Ս. Հասարայան, Ն. Ն. Կրուգլիցկի, Հ. Հ. Մխիթարյան, Է. Գ. Աղաբալյան — Էլեկտրալիտների և ՄԱՆ ազդեցությունը Սարիգյուղի մոնոմորֆիտի սուլպենիդաների վրա . . . . .                                                                          | 751 |
| Գ. Ս. Հասարայան, Ն. Ն. Կրուգլիցկի, Հ. Հ. Մխիթարյան, Է. Գ. Աղաբալյան — Էլեկտրալիտների և ՄԱՆ ազդեցությունը Սարիգյուղի մոնոմորֆիտի ծանրացրած սուլպենիդաների վրա . . . . .                                                                | 752 |
| Հ. Հ. Մխիթարյան, Գ. Ս. Հասարայան, Ն. Ն. Կրուգլիցկի, Է. Գ. Աղաբալյան — Կոթիլիցի մոնոմորֆիտի ֆիզիկա-քիմիական ու կառուցվածքա-մեխանիկական հատկությունների ուսումնասիրում և հորատման պրակտիկայում նրա դրածագրության հեռանկարները . . . . . | 753 |

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

### Общая и физическая химия

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| А. А. Маргарян — Спектры поглощения фторбериллатных стекол, активированных редкоземельными фторидами . . . . .                                                                 | 651 |
| Л. В. Хажакян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян — Производные пири-мидина. X. Исследование таутомерии 2-(4'-алкоксибензил)-4,6-дизамещенных пиримидинов методом ИКС . . . . . | 658 |

### Неорганическая и аналитическая химия

|                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Р. А. Кроповницкая — Кулонометрическое определение Fe(II) электролитиче-ски генерированным бромом с биамперометрической индикацией экви-валентной точки . . . . . | 664 |
| А. А. Абрамян, М. А. Геворкян, Р. С. Саркисян — Определение бора в орга-нических соединениях . . . . .                                                            | 668 |

### Органическая химия

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян — Исследование в области производных β-(1-нафтил)пропионовой кислоты . . . . .                                                                                                                                        | 671 |
| А. А. Степанян, С. Г. Азбальян, Г. Т. Есаян — Эфиры сульфокислот. XVI. Вза-модействие β-хлорэтиловых эфиров сульфокислот с аминами . . . . .                                                                                                       | 688 |
| О. Л. Мнджоян, Գ. А. Геворгян, М. З. Пахлеванян, С. Н. Асратян — Иссле-дования в области производных аминокетонов. IV. Синтез некоторых 1-(п-алкоксифенил)-3-диметиламино- и 1-(п-алкоксифенил)-1-циклогексил-3-диметиламинопропанолов-1 . . . . . | 693 |
| В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, Л. М. Геворкян — Синтез енаминов. Конден-сация первичных, ароматических аминов с кетонами . . . . .                                                                                                                  | 702 |

|                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Л. Д. Журули, С. Г. Карагезян, Л. С. Галстян, В. Г. Сарафян</i> — Производные индола. Синтез и биологические свойства гидразидо-гидразонов индольного ряда . . . . .               | 707 |
| <i>С. Г. Азбалян, Л. А. Нерсисян</i> — Об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидроизохинолина. VI. Реакции 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с маленовой, фумаровой, коричной кислотами и их эфирами . . | 714 |
| <i>А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян, Ю. З. Тер-Захарян, Н. Г. Оганян</i> — Исследования в области полусинтетических пенициллинов. II. $\alpha$ -Замещенные- $\beta$ -(1-нафтил)этилпенициллины . . . . .               | 720 |

#### Химическая технология

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>А. Е. Акопян, М. Б. Ордин, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян</i> — Получение поливинилформала. III. Ацеталирование поливинил-ацетата . . . . . | 727 |
| <i>Д. Н. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян</i> — Динамика адсорбции и десорбции эмульгатора СТЭК на активированном угле . . . . .                       | 734 |

#### Краткие сообщения

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>О. Л. Мнджоян, Г. А. Геворкян</i> — Исследование в области производных аминокетонов. III. О восстановлении аминокетонов . . . . .                                                                            | 743 |
| <i>Д. В. Григорян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и четвертичных аммониевых соединений. LXI. Синтез и расщепление замещенных 1,2,5,6-тетрагидропиридиниевых солей . . . . . | 745 |

#### Аннотации статей, депонированных в ВИНТИ

|                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Г. С. Асратян</i> — Химико-минералогические особенности бентонитов саригюхского месторождения . . . . .                                                                                                                          | 748 |
| <i>Г. С. Асратян, С. М. Араксян, А. А. Мхитарян, Б. С. Овакимян</i> — Некоторые физико-химические свойства бентонитов Армении . . . . .                                                                                             | 749 |
| <i>А. А. Мхитарян, Г. С. Асратян</i> — Изучение коагулирующего действия электролитов на естественные и нефтеэмульсионные растворы ноябрьского бентонита . . . . .                                                                   | 750 |
| <i>Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхитарян, Э. Г. Агабальянц</i> — Влияние электролитов и ПАВ на суспензии саригюхского монтмориллонита . . . . .                                                                           | 751 |
| <i>Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхатарян, Э. Г. Агабальянц</i> — Влияние электролитов и ПАВ на утяжеленные суспензии саригюхского монтмориллонита . . . . .                                                               | 752 |
| <i>А. А. Мхитарян, Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, Э. Г. Агабальянц</i> — Исследование физико-химических и структурно-механических свойств коти-гюхского монтмориллонита и перспективы его применения в практике бурения . . . . . | 753 |

## CONTENTS

### General and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>A. A. Margaryan</i> — Absorption Spectra of Fluoro-Berillium Glasses Activated by Rare Earths Fluorides . . . . .                                                                                 | 651 |
| <i>L. V. Khazhakyan, R. G. Melik-Ogandzhanyan, A. A. Aroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. X. Studies on the Tautomerism of 2-(4'-Alkoxybenzyl)-4,6-disubstituted Pyrimidines by IRS-Method . . . . . | 658 |

### Inorganic and Analytical Chemistry

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>R. A. Krapivnitskaya</i> — Coulometric Determination of Fe(II) by Electrically Generated Bromine with Biampermetric Indication of Equivalent Point . . . . . | 664 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>A. A. Abramyan, M. A. Gevorkyan, R. S. Sarkisyan</i> — Determination of Boron<br>In Organic Compounds . . . . . | 668 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

### Organic Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>A. L. Mndzhoyan, V. E. Badalyan</i> — Studies on $\beta$ -(1-Naphthyl)propionic Acid<br>Derivatives . . . . .                                                                                                                                                        | 671 |
| <i>A. A. Stepanyan, S. G. Agbalyan, G. T. Esayan</i> — Esters of Sulfonic Acids.<br>XVI. Interaction of $\beta$ -Chloroethyl Sulfonates with Amines . . . . .                                                                                                           | 688 |
| <i>O. L. Mndzhoyan, G. A. Gevorkyan, M. Z. Pakhlevanyan, S. N. Asratyan</i> —<br>Studies on Aminoketone Derivatives. IV. Synthesis of 1-( <i>p</i> -Alkoxyphenyl)-3-dimethylamino- and 1-( <i>p</i> -Alkoxyphenyl)-1-cyclohexyl-3-dimethyl-<br>aminopropanols . . . . . | 693 |
| <i>V. O. Babayan, L. G. Grigoryan, L. M. Gevorgyan</i> — Synthesis of Enamines.<br>Condensation of Primary Aromatic Amines with Ketones . . . . .                                                                                                                       | 702 |
| <i>A. L. Mndzhoyan, G. L. Papayan, L. D. Zhurull, S. G. Karageuzyan, L. S. Gal-<br/>shtyan, V. G. Sarafyan</i> — Indole Derivatives. Synthesis and Biological<br>Properties of Hydrazido-Hydrazones of Indole Series . . . . .                                          | 707 |
| <i>S. G. Agbalyan, L. A. Nersesyan</i> — Activity of Methyl Group of 1-Methyl-3,4-di-<br>hydroisoquinoline. VI. Reactions of 1-Substituted 3,4-Dihydroisoquinolines<br>with Maleic, Fumaric, Cinnamic Acids and their Esters . . . . .                                  | 714 |
| <i>A. L. Mndzhoyan, V. E. Badalyan, Yu. Z. Ter-Zakharyan, N. G. Oganyan</i> — Stu-<br>dies on the Half-Synthetic Penicillins. II. $\alpha$ -Substituted $\beta$ -(1-Naphthyl)-<br>ethylpenicillins . . . . .                                                            | 720 |

### Chemical Technology

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>A. E. Akopyan, M. B. Ordyan, L. A. Sarkisyan, J. Kh. Sarkisyan, R. G. Ge-<br/>vorkyan</i> — Production of Polyvinyl Formal. III. Acetalation of Polyvinyl<br>Acetate . . . . . | 727 |
| <i>D. N. Avetisyan, N. P. Karapetyan, A. S. Tarkhanyan</i> — Dynamics of Adsorption<br>and Desorption of Emulgator STEK on Activated Carbon . . . . .                             | 734 |

### Short Communications

|                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>O. L. Mndzhoyan, G. A. Gevorkyan</i> — Studies on Aminoketone Derivatives. III.<br>Reduction of Aminoketones . . . . .                                                                                          | 743 |
| <i>D. V. Grigoryan, G. T. Martirosyan, A. T. Babayan</i> — Studies on Amines and<br>Quaternary Ammonium Compounds. LXI. Synthesis and Decomposition of<br>Substituted 1,2,5,6-Tetrahydropyridinium Salts . . . . . | 745 |

### Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific and Technical Information

|                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>G. S. Asratyan</i> — Chemical and Mineralogical Characteristics of Sarigtyukh Ben-<br>tonits . . . . .                                                                                                               | 748 |
| <i>G. S. Asratyan, S. M. Araksyan, A. A. Mkhitarian, B. S. Ovakimyan</i> — Physico-<br>Chemical Properties of Armenian Bentonits . . . . .                                                                              | 749 |
| <i>A. A. Mkhitarian, G. S. Asratyan</i> — Coagulative Effect of Electrolyts on Na-<br>tural and Petroleum—Emulsified Solutions of Noemberyan Bentonit . . . . .                                                         | 750 |
| <i>G. A. Asratyan, N. N. Kruglitski, A. A. Mkhitarian, E. G. Agabalyants</i> — Ef-<br>fect of Electrolyts and Surface-Active Substances on Sarigtyukh Montmor-<br>illonit Suspensions . . . . .                         | 751 |
| <i>G. A. Asratyan, N. N. Kruglitski, A. A. Mkhitarian, E. G. Agabalyants</i> — Ef-<br>fect of Electrolyts and Surface-Active Substances on Sarigtyukh Montmor-<br>illonite Heavy Suspensions . . . . .                  | 752 |
| <i>A. A. Mkhitarian, G. S. Asratyan, N. N. Kruglitski, E. G. Agabalyants</i> —<br>Physico-Chemical and Mechanical Properties of Kotigtyukh Montmorillonite<br>and Perspectives of Its Application in Drilling . . . . . | 753 |